
Ionenkomposite und Ionensiloxan Copolymere und ihre Eignung als DEA

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Matthias Grönewald
aus Marburg (Lahn)

Referent: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Korreferent: PD Dr. Ingo Alig

Tag der Einreichung: 14. Mai 2013

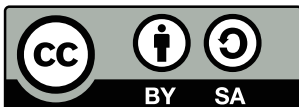
Tag der mündlichen Prüfung: 01. Juli 2013

Darmstadt 2013

D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-36368
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/3636>
Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints, E-Publishing-Service der TU-Darmstadt.

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Dieses Werk bzw. dieser Inhalt ist lizenziert unter einer [Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Unported Lizenz](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/).

Kurzbeschreibung

Die Ionene bilden eine Gruppe von Makromolekülen deren Hauptkette ionische oder ionisierte Gruppen enthält. Ihre Vertreter sind aufgrund ihrer dielektrischen und elektrischen Eigenschaften vermehrt im Interesse der Forschung. Dabei liegt eine mögliche Anwendung in dielektrischen Elastomeraktoren (DEA), einer Gruppe elektroaktiver Polymere, deren Einsatz als Aktor-, Sensor- oder Generatormaterial zunehmend voranschreitet. Das elektromechanische Wirkprinzip beruht dabei auf der feldabhängigen attraktiven Wechselwirkung gegenüberliegender flexibler Elektrodenschichten und der damit gekoppelten Deformation bzw. deren Kapazitätsänderung unter Dehnung.

In dieser Arbeit wird die Eignung von Ionenkompositen auf Basis von PDMS und aliphatischen Ionen und Ionencopolymeren als neue Materialien für Aktorschichten in DEA untersucht. Dazu werden einzelne Ionene synthetisiert und in Kompositen zu dünnen Aktormembranen verarbeitet, die dann hinsichtlich ihrer Morphologie, dielektrischen und elektrischen, mechanischen, sowie schließlich elektromechanischen Eigenschaften charakterisiert werden.

Anhand von Untersuchungen an den erzeugten Kompositen kann gezeigt werden, dass der Ansatz der Permittivitätssteigerung mit Hilfe von aliphatischen Ionen als nichtohmsche, leitende Füllstoffe zu einer Erhöhung der relativen Permittivität führt. Damit einher geht jedoch auch eine, in Bezug auf die Aktorwirkung, Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften in Form eines mit zunehmendem Füllgrad erhöhten Elastizitätsmoduls. In Verbindung mit anderen bekannten negativen Einflüssen durch den Einsatz von Füllstoffen zeigt sich so keine deutlich verbesserte elektromechanische Antwort des Systems.

Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften der eingesetzten Ionen-Füllstoffe erweist sich die Umgebungsfeuchte als ein relevanter Parameter und ihr Einfluss wird im Rahmen von frequenzabhängigen elektrischen Untersuchungen speziell evaluiert und ein Machbarkeitsnachweis für Feuchtesensoren aus dünnen Poly-6,5-ammoniumiodid-Schichten geführt.

Mit einem neuen Ionen-Siloxangraftcopolymer wird zuletzt eine bisher unbeachtete Klasse von Polymeren erstmals auf ihren möglichen Einsatz als DEA untersucht und aus den erhaltenen mechanischen und dielektrischen Daten Schlüsse auf die möglichen elektromechanischen Eigenschaften gezogen. Bezogen auf das Konzept

für DEA wird schließlich gezeigt, dass gegenüber von Kompositen mit harten Füllstoffen Ionensiloxan Copolymere sich als aussichtsreicher erweisen und somit einen Einstieg für weiterführende Untersuchungen in eine noch kaum untersuchte Gruppe von elektroaktiven Polymeren bieten.

Abstract

Ionenes are a group of macromolecules, the mainchain of which consists of ions or ionic groups. Due to their dielectric and electric properties its members are more and more in the focus of research groups. Dielectric elastomeric actuators (DEA), a group of electroactive polymers, are a possible application, which are increasingly relevant as actuators, sensors or for energy harvesting. Their electromechanical working principle is based on the electric field dependent attractive forces between overlapping compliant electrodes and the resulting deformation, respectively the change in capacity due to mechanical stress.

In this work ionene composites based on PDMS and aliphatic ionenes and ionene copolymers and their suitability as new materials in actuator layers for DEA are investigated. For this different ionenes are synthesized and composites are produced as thin actuator membranes, which are then characterized concerning their morphology, dielectric, electric, mechanical and eventually electromechanical properties.

By means of these investigations on composites it is shown that the approach of increasing the overall permittivity through ionenes as non-ohmic, conductive fillers leads to an increase of the relative permittivity. Associated with this is however a degradation in concern to the actuator performance of the mechanical properties in form of an increasing tensile modulus (YOUNG's modulus), which is proportional to the filler content. Due to the usage of fillers additional material parameters are negatively influenced to the point that no considerably improved electromechanical system response could be achieved.

As a result of the hydroscopic nature of the applied ionene fillers the surrounding humidity is an important parameter and its influence on the properties is particularly investigated with frequency dependent electric measurements. In this context a proof of concept for humidity sensors based on thin films of Poly-6,5 ammonium iodide is given.

At last a novel ionene grafted siloxane copolymer is for the first time evaluated regarding its possible applicability in DEA and based on mechanical and dielectric data the electromechanical performance estimated. In context of the concept of DEA it is eventually shown, that opposing to composites with hard fillers, ionene siloxane copolymers provide a much more positive perspective for further

investigations and therefore give the opportunity to an emerging class of new electroactive polymers.

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen und von mir wurde noch kein Promotionsversuch unternommen.

Darmstadt, den 8. November 2013

Matthias Grönewald

Vorwort

Die vorliegende Arbeit habe ich zu großen Teilen im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter des ehemaligen Deutschen Kunststoff-Instituts durchgeführt. Ich bedanke mich in besonderem Maße bei Herrn PD Dr. Ingo Alig, der mir ermöglichte die Arbeit in seiner Gruppe anzufertigen, sowie Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn für die Betreuung meiner Arbeit und die großen Freiräume bei deren Umsetzung.

Besonders möchte ich in diesem Zusammenhang Dr. Torsten Finnberg danken, der mir bei Fragen und Problemen bis zuletzt zur Seite stand.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts und im Besonderen der ehemaligen Abteilung Physik, die durch ihre Freundlichkeit und Offenheit für ein stets angenehmes und kreatives Arbeitsklima sorgen. Dabei möchte ich Maike Bargmann und Konrad Hilarius hervorheben, denen ich für die anregenden Diskussionen und die hervorragende Zusammenarbeit danken möchte.

Abschließend danke ich allen Korrektoren, die geholfen haben die Fehler in dieser Arbeit zu minimieren.

Matthias Grönewald, Darmstadt im Mai 2013

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Motivation.....	1
1.2	Konzeption.....	3
1.3	Inhalt und Aufbau	4
2	Theorie	5
2.1	Einteilung der elektroaktiven Polymere.....	5
2.2	Dielektrische Elastomeraktoren (DEA).....	7
2.2.1	Elektromechanische Effekte in elektronischen EAP.....	8
2.2.2	Elastische Dielektrika	9
2.2.3	Elektrostriktion	9
2.2.4	MAXWELL-Effekt	11
3	Materialien	21
3.1	Silikonkautschuk Elastosil [®] RT625 (Matrix)	21
3.2	Ionene als organische Füllstoffe	24
3.2.1	Ionene im Allgemeinen.....	24
3.2.2	Aliphatische Ionene	26
3.3	Ionen-modifizierte Silikone	28
3.3.1	Hauptkettenionencopolymere	28
3.3.2	Verzweigtes Hauptkettenionencopolymer.....	29
3.3.3	Poly-6,5-ammoniumiodid- <i>graft</i> -PDMS (PAI- <i>graft</i> -PDMS)	29
4	Charakterisierung	31
4.1	Eigenschaften von Poly-6,5-ammoniumiodid.....	31
4.1.1	Dielektrischen Eigenschaften	31
4.2	Kompositeigenschaften	34
4.2.1	Strukturaufklärung	34
4.2.2	Mechanische Eigenschaften	40
4.2.3	Elektrische und dielektrische Eigenschaften	55
4.2.4	Elektromechanische Eigenschaften.....	68

4.3	Einfluss der Umgebungsfeuchtigkeit	76
4.3.1	Komposite	76
4.3.2	Poly-6,5-ammoniumiodid als Sensorschicht	82
4.4	Eigenschaften des Poly-6,5-ammoniumiodid- <i>graft</i> -PDMS	88
4.4.1	Mechanische Eigenschaften	88
4.4.2	Dielektrische Eigenschaften	89
4.4.3	Berechnung der elektromechanischen Eigenschaften	91
5	Zusammenfassung und Ausblick	92
5.1	Fazit	92
5.2	Weitere Arbeiten	94
6	Experimentalteil	96
6.1	Synthetische Arbeiten	96
6.1.1	Darstellung der Ionene (AAV1)	96
6.1.2	Herstellung Silikonfilme (AAV2)	97
6.1.3	Synthese der aliphatischen Ionene	97
6.1.4	Synthese der Copolymere	98
6.2	Geräte und Methoden	100
6.2.1	Computergestützte Partikelanalyse	101
6.2.2	Dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS)	102
6.2.3	Bestimmung der Durchbruchspannung	103
6.2.4	Dynamisch-mechanische thermische Analyse (DMTA)	103
6.2.5	EAP-Messplatz	105
7	Literaturverzeichnis	107
8	Anhang	111
8.1	Abkürzungsverzeichnis	111
8.2	Verwendete Formelzeichen und Konstanten	112
8.3	Ergänzende Informationen	113

1 Einleitung

1.1 Motivation

Elektroaktive Materialien sind eine technologische Entdeckung, die in den letzten Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung gewonnen hat. Heute sind im Alltag und in der Spitzentechnologie eine Vielzahl von elektromechanischen Wandlern als Aktor- oder Sensorsysteme im Einsatz.^[1] Waren bis vor einigen Jahren vor allem elektroaktive Keramiken (*electro active ceramics*, EAC), sog. Piezokeramiken, verbreitet, rücken vermehrt auch neue Klassen von Stoffen, wie magnetostriktive Substanzen, Formgedächtnismaterialien (*shape memory alloy*, SMA) oder elektroaktive Polymere (EAP) in den Fokus. Speziell Letztere finden wegen ihrer besonderen Eigenschaften zunehmend das Interesse der Forschung. Sie sind leicht, flexibel, weisen hohe Energiedichten und hohe mechanische Verformbarkeit auf, tolerieren Beschädigungen und sind preisgünstig. EAP werden häufig als „künstliche Muskeln“ bezeichnet, weil sie in ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften biologischen Systemen ähneln. Elektroaktive Polymere haben somit ein weites Feld von potentiellen Anwendungen vor allem in den Bereichen der Robotik, der Automobilindustrie und der Biomedizin.^[2]

In der Bionik und den Biowissenschaften gibt es seit langer Zeit den Versuch, die hochoptimierten Muskelsysteme in lebenden Organismen künstlich in ihrer Funktion nachzubilden. Erste dahingehende Ansätze reichen bis in die 50er Jahre des vergangenen Jahrhunderts zurück, als MCKIBBEN den nach ihm benannten pneumatischen Aktor entwickelte, der erstmals über ein muskelähnliches Wirkprinzip verfügte.^[3] Obwohl die Entwicklung weiterschritt und sich piezoaktive Stoffe bald in vielen Bereichen als elektroaktiven Materialien etablierten und neue Technologien wie die SMA aufkamen, wiesen alle diese Ansätze deutliche Schwächen im Vergleich zu natürlichen Muskeln auf. Seien es die beschränkte Ausdehnung (i. d. R. unter 1 % bei EAC) oder die hohen Zykluszeiten, wie z. B. bei SMA, die nach der Deformation zunächst abkühlen müssen. Hinzu kommt, dass sich die eigentlichen spezifischen Eigenschaften und Vorzüge von biologischen Systemen mit den genannten Materialklassen prinzipbedingt nicht realisieren lassen. Erst polymere Materialien sind dazu in der Lage. EAP ermöglichen neben der Deformation als Reaktion auf einen elektrischen Stimulus (*Aktor*) zusätzlich die Erfassung einer Umgebungseigenschaft als elektrisches Signal (*Sensor*) oder erlauben sogar die Umwandlung von mechanischer Arbeit in elektrische Energie

(Generator). Besonders die Untergruppe der dielektrischen Elastomere (DEA) ist wegen dieses universellen Funktionsprinzips sehr flexibel einsetzbar.

Obwohl die Grundlagen der DEA bereits sehr lange bekannt sind, gibt es erst seit kurzem intensivierte Bemühungen, gezielt Materialien für die technische Anwendung zu entwickeln. So geht die erste experimentelle Beschreibung des elektromechanischen Verhaltens von DEA auf RÖNTGEN bis ins Jahr 1880 zurück,^[4] aber erst seit Mitte der 1990er Jahre gibt es wieder verstärkt Bemühungen, diese Technologie voranzutreiben. Interessanterweise wird für die Entwicklung von Bauteilen und Systemkomponenten bisher fast ausschließlich auf kommerzielle Elastomerfolien zurückgegriffen, die ursprünglich einen völlig anderen Anwendungsbereich hatten.^[5-6] Insofern ist das Gebiet der DEA ein aufkommendes und offenes Forschungsfeld, gerade was die Materialentwicklung betrifft.^[1]

Die bisher untersuchten Elastomere lassen sich grob in vier Gruppen einteilen: Acrylelastomere, Silikone, Polyurethane und thermoplastische Elastomere (TPE). Dabei stellt die erste Gruppe, die maßgeblich aus verschiedenen Produkten der Firma 3M aus der VHB-Serie besteht, die am intensivsten untersuchte Materialklasse dar. Trotz der sachfremden Anwendungen zeigen diese Systeme zum Teil beeindruckende Leistungen.^[7-9] Entsprechend fällt es schwer, das Potential dieser Technologie abzuschätzen, welches sich durch die gezielte Entwicklung von Werkstoffen eröffnen wird. Blickt man in Richtung möglicher Anwendungen^[10] scheinen die Möglichkeiten unbegrenzt, die Liste reicht von optische Linsen,^[11] haptischen Displays, Vibrationsfeedback und Braillebildschirmen,^[12-13] sowie Lautsprechern und akustischen Systemen,^[14] Pumpen und Ventiltechnik,^[15-18] Positionierungssysteme, aktiver Dämpfung und Stabilisatoren,^[19-20] Prothetik,^[21-23] Robotik,^[24] über Sensoren für beispielsweise Druck und Temperatur, adaptive Strukturen und Bauteile und schaltbare Oberflächen bis hin zu Generatoren^[25-26] und Systemen zur Energierückgewinnung^[27-29] (*energy harvesting*). Da die Entwicklungen auf dem Sektor der DEA schnell voranschreiten, wobei sowohl der Energiebedarf sinkt als auch die Leistungsfähigkeit steigt,^[30] gibt es neben vielen Demonstratoren und Prototypen auch bereits marktreife Systeme. Das erste kommerzielle EAP-Produkt war eine spielerische Robotikanwendung, ein Aquarium mit künstlichen Fischen, aus dem Jahr 2002. Mit einer funktionalen Smartphonehülle hat die Firma AMI aktuell in einer Nische das erste Massenprodukt mit DEA im Angebot.^[31]

Die Materialentwicklung und Optimierung bestehender Systeme ist daher aktuell eine der wichtigsten Herausforderungen, um dielektrische Elastomere in Zukunft^[32] als vielseitige und leistungsstarke Technologie zu etablieren.

1.2 Konzeption

Generell ergeben sich aus dem Grundprinzip der DEA die Permittivität, das mechanische Verhalten und die Energiedichte als die entscheidenden Materialparameter für eine Eigenschaftsverbesserung. Einer der vielversprechendsten Ansätze ist die Steigerung der Permittivität durch den Einsatz von Füllstoffen mit hoher Dielektrizitätszahl oder die Modifikation des eingesetzten Dielektrikums, wobei die mechanischen Eigenschaften möglichst unbeeinflusst bleiben sollen.

In dieser Arbeit soll dieses Prinzip für einen im Bereich EAP noch nicht eingesetzten organischen Füllstoff umgesetzt und die Eignung für elektroaktive Anwendungen evaluiert werden. Dazu wurden Stoffe aus der Gruppe der Ionene ausgewählt, die eine sehr weitläufige Gruppe von Polymeren bilden. Ionene zeigen viele interessante Eigenschaften und wurden erstmals vorrangig als Peptidmodell erforscht und weiterentwickelt.^[33] Gerade die dielektrischen und elektrischen Eigenschaften von Ionenen sind immer wieder Gegenstand von Untersuchungen. Für die DEA-Materialentwicklung sind sie auch deshalb sehr interessant, da sich ihre Eigenschaften leicht durch die Wahl der Strukturmodule beeinflussen lassen. In dieser Arbeit wurden synthetisch drei unterschiedliche, aufeinander aufbauende Ansätze verfolgt. Neben dem Einmischen von Ionene in eine Polymermatrix sollen auch modifizierte Ionene zur verbesserten Dispergierung untersucht, die möglicherweise Mikrophasenseparation zeigen. Schließlich sollen erste Ansätze zu Silikon-Ionen-Copolymeren verfolgt werden, die möglicherweise Conetzwerte ausprägen oder bereits selbst elastomere Eigenschaften zeigen. Die so erhaltenen Komposite und Copolymere sollen dann hinsichtlich ihrer für elektromechanische Aktivität relevanten Eigenschaften untersucht werden.

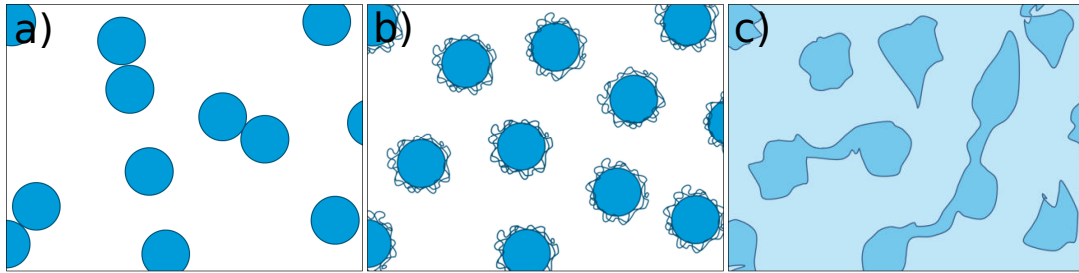


Abbildung 1-1 Schematische Darstellung der Ionene in Matrix. Die dunklen Bereiche deuten dabei die ionenreichen, die hellen Bereiche die silikonreichen Regionen an. a) Füllstoff in Matrix b) Füllstoff aus modifiziertem Material mit verbesserter Dispergierbarkeit c) Füllstoff und Matrix chemisch als Copolymer verknüpft.

Als dielektrische Matrix kommt ein Silikonkautschuk zum Einsatz, der mit Ionenen modifiziert werden soll. Silikon zeigt sehr gute mechanische Eigenschaften für den Einsatz als DEA, während als Nachteil oft einzig die relativ niedrige Permittivität angesehen wird. Durch den beschriebenen Einsatz von Füllstoffen mit hoher Permittivität oder den Einsatz leitfähiger Materialien unterhalb der Perkolationsschwelle lässt sich diese Eigenschaft jedoch modifizieren.

1.3 Inhalt und Aufbau

Diese Arbeit beschreibt die Entwicklung und Charakterisierung neuartiger elektroaktiver Polymere auf Basis von Ionenen als Füllstoff und als Copolymer in einer Matrix aus Silikonelastomeren, sowie der Entwicklung neuer, elastomerer Ionen-Silikon-Copolymere.

In Abschnitt 2 werden die unterschiedlichen Funktionsweisen und Materialien der elektroaktiven Polymere beschrieben. Im Besonderen wird auf die dielektrischen Elastomeraktoren eingegangen. Es werden die relevanten theoretischen Grundlagen zur Beschreibung des elektromechanischen Verhaltens von EAP vorgestellt.

Abschnitt 3 ist den verwendeten Materialien und ihrer Darstellung gewidmet. Es werden die eingesetzten Polymere und die Synthese der Ionene und der Copolymere beschrieben sowie die Zusammensetzung der daraus hergestellten Komposite vorgestellt.

In Abschnitt 4 sind die Ergebnisse der Materialcharakterisierung beschrieben und ausgewertet. Dabei werden zunächst die Reinstoffe und dann die Komposite diskutiert. Bei der Charakterisierung der Komposite werden zunächst die Daten der strukturaufklärenden Verfahren, dann mechanische und elektrische Eigenschaften

betrachtet und schließlich das elektromechanische Verhalten untersucht. Diese Experimente werden mit den theoretischen Erwartungen verglichen und der Einfluss der Umgebungsfeuchte als Umweltparameter evaluiert. Abschließend werden die Ergebnisse der Untersuchungen an einem neuen elastomeren Copolymer vorgestellt.

Im letzten Kapitel, Abschnitt 5, wird die Arbeit abschließend zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche zukünftige Arbeiten gegeben.

Im angehängten Experimentalteil sind die präparativen Details und Prozeduren zur Synthese der eingesetzten Stoffe und zur Herstellung der Komposite beschrieben, sowie die eingesetzten Methoden und Arbeitstechniken zur Charakterisierung dargelegt.

2 Theorie

2.1 Einteilung der elektroaktiven Polymere

Als *aktive Polymere* werden solche Polymere bezeichnet, die auf äußere Stimuli, seien es Temperatur, elektrisches Feld oder chemische Wechselwirkung, in steuer- und nutzbarer Weise reagieren. Eine Untergruppe bilden die *elektroaktiven Polymere*, die auf eine elektrische Stimulation, in der Regel das Anlegen eines elektrischen Feldes, ihre physikalischen Eigenschaften ändern oder umgekehrt ein elektrisches Feld unter Stimulation erzeugen. Dabei kann es sich um die optischen, magnetischen oder rheologischen Eigenschaften oder auch um eine Gestaltänderung handeln. Diese Reaktion ist oft reversibel, sodass beispielsweise eine von außen wirkende Kraft eine elektrische Spannung induziert. Dabei ist es üblich, *ionische* EAP und *elektronische* EAP zu unterscheiden, wobei man nach BAR-COHN den Mechanismus der Aktivierung als Kriterium gewählt hat. Bei den ionischen EAP beruht die Elektroaktivität auf der Beweglichkeit oder Diffusion von Ionen, bei den elektronischen EAP ist die treibende Kraft ein elektrisches Feld bzw. eine Coulombwechselwirkung. Innerhalb der beiden Gruppen kann man weiter nach der Materialart Unterscheidungen treffen und die ionischen EAP in Gele (*ionic polymer gels*, IPG), Polymer-Metall-Komposite (*ionic polymer metal composite*, IPMC), leitfähige Polymere (*conducting polymers*, CP), elektrorheologische Fluide (ERF) und CNT-Aktoren unterteilen, sowie die elektronischen EAP als elektrostrikative, elektrostatische, ferroelektrische oder piezoelektrische Materialien unterscheiden.^[34] Abbildung 2-1 zeigt die Hierarchie der aktiven Polymere schematisch.

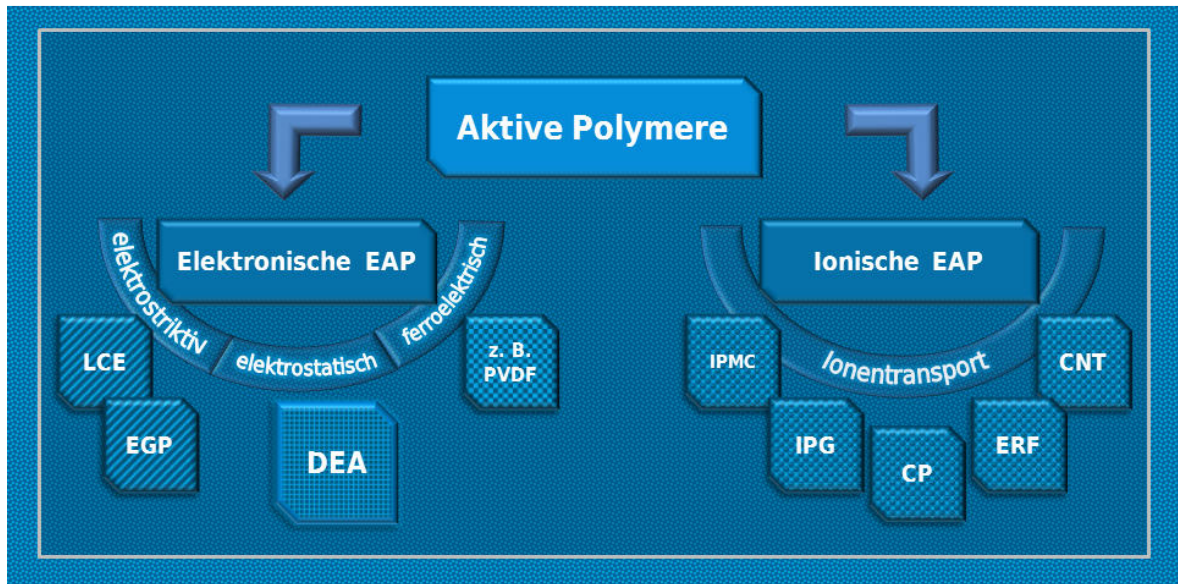


Abbildung 2-1 Übersicht der unterschiedlichen elektroaktiven Polymere.

IPG werden zumeist als dünne Polymerfilme oder Fasern verwendet. Heute gängige Materialien sind chemisch modifiziertes Polyacrylnitril oder Polyvinylalkoholderivate, die man in wässriger Lösung durch Beeinflussung der Quellung zu einer Deformation anregen kann. Dabei steuert man den Grad der Quellung über den pH-Wert mittels Spüllösungen oder elektrochemisch.^[35] IPMC hingegen sind meist metallisch elektrodierte Polyelektrolytmembranen (z. B. aus Nafion®). Sie deformieren sich unter Anlegen eines elektrischen Feldes aufgrund von Kationenmigration. Der Elektrolyt, meist Wasser, wandert als (Hydrat-)hülle mit auf die anodische Seite, was zu einer Krümmung der Polymermembran führt. Ähnlich arbeiten auch Aktorsysteme aus leitfähigen Polymeren. Bei ihnen handelt es sich um Mehrschichtsysteme zwischen denen Ionen in einer reversiblen Redox-Reaktion wandern und so je nach Konzentration ebenfalls durch Quellen oder Schrumpfen eine Biegedeformation erzeugt wird. Verwendete Materialien sind hier Polyaniline, Polythiophene oder dotierte Polymere. Auch bei CNT-Aktoren handelt es sich um ein Mehrschichtsystem. BAUGHMAN et al. zeigte ihre Funktion anhand von zwei CNT-Elektroden, die durch eine Elektrolytmembran getrennt waren. Wird eine elektrische Spannung angelegt, wandern Ionen aus dem Elektrolyten in die CNT-Schichten und die Ladungsinjektion führt zur Veränderung der C-C-Bindungslänge, was sich dann als makroskopische Längenänderung zeigt.^[36] Bei ERF handelt es sich um Dispersionen von stark polarisierbaren Partikeln in einer isolierenden Flüssigkeit. Die Dispersion wird unter elektrischer Feldeinwirkung gelartig, ausgelöst durch die induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Partikeln, die zu

Agglomeration und Kettenbildung der Partikel führt. Dieser Effekt wird manchmal auch WINSLOW-Effekt nach seinem Entdecker genannt.^[37]

Bei den ionischen EAP gilt, neben den Polymergelen, die Gruppe der Polymermetallkomposite als die Klasse mit dem größten Potential für Aktoranwendungen. Das hängt einerseits mit ihren geringen elektrischen Aktivierungsspannungen zusammen, andererseits arbeiten die meisten biologischen Systeme nach dem gleichen Prinzip (z. B. Kollagenfibrillen), sodass sie sich besonders für biomimetische Anwendungen anbieten.^[38]

Während bei den elektronischen EAP elektrostriktive Materialien, wie Flüssigkristall-Elastomere (*liquid crystal elastomers*, LCE) oder elektrostriktive Pfropfpolymer (EGP),^[39] außergewöhnliche Eigenschaften aufweisen,^[40] treffen sie außerhalb der Grundlagenforschung bis jetzt nur auf geringes Interesse, was mit der sehr aufwendigen und teuren Herstellung zusammenhängt. DEA hingegen sind unter Anwendungsaspekten gegenwärtig die attraktivste Gruppe, da sie leicht zugänglich, vielseitig und robust sind.^[41] Speziell gegenüber ferroelektrischen Materialien, wie PVDF, bestehen noch weitere Vorteile durch den Wegfall der bei dieser Klasse notwendigen Polung und der somit geringen Empfindlichkeit gegenüber hohen Temperaturen aufgrund des ferroelektrischen Übergangs bei der Curie-Temperatur.^[42]

2.2 Dielektrische Elastomeraktoren (DEA)

Dielektrische Elastomere (DE) stellen eine vielseitig einsetzbare Form elektronischer EAP dar, die sich als Aktor, Sensor, Generator oder als konstruktives Bauteil eignet. Der Begriff der dielektrischen Elastomeraktoren ist dabei historisch, da diese Systeme ursprünglich für den Einsatz als künstliche Muskeln in kleinen Robotern entwickelt wurden.^[43] Heute werden beide Abkürzungen synonym benutzt, wobei DEA verbreiteter ist. Als Vorzüge gegenüber den klassischen Systemen, wie z. B. Piezokeramiken, ermöglichen sie hohe Dehnungen, haben eine geringe Dichte, sind flexibel und frei formbar und bestehen oft aus sehr günstigen Ausgangsmaterialien, die bei geringen Temperaturen verarbeitet oder aus großflächigen Folien als Rollenware hergestellt werden können. Unter den verschiedenen Aktormaterialien zeigen DEA mit die höchsten bisher realisierten Energiedichten von $3,4 \text{ MJ/m}^3$, was etwa drei Größenordnungen oberhalb von Säugetiermuskeln liegt.^[1, 7]

Eine Schwäche von DEA ist vor allem, die in der Regel notwendige hohe elektrische Spannung, je nach Dicke zum Teil mehr als 1 kV, generell ein Nachteil bei vielen Anwendungen auf Basis von EAP. Hohe Spannungen sind dabei kein technologisches Problem, da Hochspannungswandler und entsprechende Transistoren zunehmend preisgünstig verfügbar sind, sondern in erster Linie ein Sicherheitsrisiko. Im Besonderen bei großen Bauteilen bzw. besonders sensiblen Anwendungsbereichen, wie biomedizinischer Technik oder Spielzeug.

Durch Optimierung der Materialparameter lassen sich diese Einschränkungen allerdings zunehmend aufheben, während die Entwicklung neuer DEA voranschreitet und somit auch bereits erste kommerzielle Anwendungen erlaubt.^[31]

2.2.1 Elektromechanische Effekte in elektronischen EAP

Aus physikalischer Sicht kann man drei klassische Effekte unterscheiden, die für das elektromechanische Verhalten verantwortlich sind. Diese sind der Piezoeffekt, die Elektrostriktion und der, dieser eng verwandten, Maxwell-Effekt. In der Praxis werden diese Begriffe jedoch vielfach unzureichend voneinander abgegrenzt und gerade die letzten beiden synonym benutzt. Phänomenologisch gilt, dass der **piezoelektrische Effekt** (auch Piezoeffekt) eine lineare Abhängigkeit vom elektrischen Feld aufweist, wohingegen sowohl die **Elektrostriktion**, wie auch der **MAXWELL-Effekt**, eine quadratische Feldabhängigkeit zeigen. Somit sind die beiden letztgenannten Effekte invariant gegen Feldumkehr. Bei DEA tritt in der Regel kein Piezoeffekt auf, Elektrostriktion und Maxwell-Effekt hingegen kommen grundsätzlich in jedem Dielektrikum mit unterschiedlich starker Ausprägung vor.

Die Ursache für den Piezoeffekt liegt in dem Auftreten eines spontanen Dipolmoments durch die Verschiebung von Ladungsschwerpunkten unter elastischer Verformung. Dies kann z. B. durch eine spezielle Kristallstruktur oder räumlich gebundene Ladungen der Fall sein. Umgekehrt lässt sich auch eine Verformung durch das Anlegen eines elektrischen Potentials erreichen (*inverser Piezoeffekt*).

Bei der Elektrostriktion handelt es sich um einen Effekt, der durch die Polarisierbarkeit von Molekülen als solche ausgelöst wird und in jedem Isolator präsent ist. Das bedeutet, dass die Permittivität, die als Maß für die Beweglichkeit von Dipolen aufgefasst werden kann, auch von der Deformation des Körpers abhängt.

Der mit der Elektrostriktion eng verwandte MAXWELL-Effekt kommt ausschließlich durch ein Gleichgewicht von mechanischen und elektrischen Kräften zustande, wie im Folgenden genauer dargelegt wird.

2.2.2 Elastische Dielektrika

Alle Materialien enthalten Ladungsträger, im einfachsten Fall Elektronen und Protonen. Diese geladenen Partikel wechselwirken untereinander und reagieren auf ein elektrisches Feld oder Potential, in dem sie sich bewegen bzw. sich relativ zueinander ausrichten. Diese Verschiebung von elektrischen Ladungen wird als Verschiebungspolarisation bezeichnet. Bindungen in einem Molekül entstehen aus den gleichen Ladungsträgern und bilden in Summe makroskopische Körper. Deformiert man diese, verformt man folglich zu einem gewissen Grad die Ladungsverteilung im Körper selbst. Polarisation und Deformation sind also gekoppelt. Je nach verwendetem Modell werden diese Eigenschaften berücksichtigt oder idealisiert, man spricht von starren Dielektrika oder elastischen Dielektrika. Die hier beschriebenen dielektrischen Elastomere werden im Folgenden als elastische Dielektrika betrachtet.

2.2.3 Elektrostriktion

Elektrostriktion bezeichnet streng genommen eine physikalische Eigenschaft aller Dielektrika, die die Erzeugung einer Deformation durch Polarisation im elektrischen Feld beschreibt:

$$\sigma_{ij} = Q_{ijkl} \times P_l \times P_k. \quad (1)$$

Dabei ist Q_{ijkl} der Elektrostriktionstensor, P_l bzw. P_k sind die Komponenten der Polarisation und σ_{ij} die Komponenten des Tensors, der durch die Deformation erzeugten mechanische Spannung. Für ein lineares, isotropes Dielektrikum gilt der folgende Zusammenhang zwischen Polarisation und äußerem elektrischen Feld \vec{E} :

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)\vec{E}. \quad (2)$$

Hierbei ist ε_0 die Permittivität des Vakuums, auch elektrische Feldkonstante genannt und ε_r die relative Permittivitätszahl des Dielektrikums. Für diesen Sonderfall reduziert sich die Gleichung (1) auf:

$$\sigma_{ij} = Q_{ij}(\varepsilon_r - \varepsilon_0)^2 E^2 = M_{ij} E^2. \quad (3)$$

M_{ij} ist damit der der Tensor der Elektrostriktion (*electric-field-related coefficient*). Aus anwendungstechnischer Sicht sind zwei Sonderfälle von Bedeutung:

$$\sigma_{33} = M_{33}E^2 \quad (4)$$

$$\sigma_{13} = M_{13}E^2 \quad (5)$$

wobei σ_{33} und σ_{13} die mechanische Spannung jeweils parallel bzw. senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes beschreiben.

Generell kann der Tensor der Elektrostriktion sowohl positiv – Dehnung des Materials unter Feldeinfluss – als auch negativ – Kontraktion des Materials – sein.

Aus thermodynamischer Betrachtung folgt, dass die Elektrostriktion eine Änderung des Volumens V hervorruft, welche durch einen Beitrag der Wechselwirkung eines äußeren elektrischen Feldes \vec{E} mit der im Material erzeugten Polarisierung \vec{P} herrührt. Dies liefert einen Beitrag zu einem thermodynamischen Potential, hier der inneren Energie U_i mit

$$U_i = U_{i,0} - \frac{1}{2} \vec{E} \cdot \vec{P}. \quad (6)$$

Dabei bezeichnet $U_{i,0}$ die Energie im feldfreien Fall.

Um die Volumenänderung ΔV zu berechnen, bildet man die Ableitung der inneren Energie nach der mechanischen Spannung σ . Man erhält mit Gleichung (2):^[44]

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{1}{V} \frac{\partial(U_i - U_{i,0})}{\partial \sigma} = \frac{1}{2} \frac{\partial(\epsilon_0 \epsilon_r - 1)}{\partial \sigma} E^2. \quad (7)$$

Es zeigt sich die erwartete quadratische Abhängigkeit der Deformation vom elektrischen Feld. Die Erweiterung auf den anisotropen Fall ergibt den Tensor der Elektrostriktion zu

$$M_{ij} = \frac{\epsilon_0}{2} \frac{\partial \epsilon_r}{\partial \sigma_{ij}}. \quad (8)$$

Der Tensor der Elektrostriktion beschreibt somit die Abhängigkeit der Permittivität von der mechanischen Spannung. Je größer diese Änderung, umso größer ist der Elektrostriktionskoeffizient und damit die Deformation unter Feldeinfluss. In einem Matrixmaterial kann dies beispielsweise durch Einmischen einer Komponente mit hoher Permittivität erreicht werden. Liegt diese in der Matrixphase diskontinuierlich

verteilt vor, so führt eine mechanische Verformung zu ihrer räumlichen Umverteilung und somit zu einer Änderung der Permittivität des Komposits. Eine weitere Möglichkeit ist das Einmischen einer leitfähigen Minoritätsphase mit einem Anteil knapp unter der Perkolationsschwelle. In der Nähe der Perkolationsschwelle ändert sich die Permittivität mit der Deformation stark.

2.2.4 MAXWELL-Effekt

Der MAXWELL-Effekt, auch MAXWELL-Druck oder MAXWELL-Spannung genannt, beschreibt die elektrostatische Anziehung zweier gegensätzlich geladener Elektrodenflächen. Die daraus resultierende mechanische Spannung auf ein Dielektrikum zwischen zwei Elektrodenflächen kann durch folgenden Tensor beschrieben werden:^[44]

$$\sigma_{ij} = \varepsilon \left(E_i E_j - \frac{1}{2} \delta_{ij} E^2 \right). \quad (9)$$

In dieser Gleichung sind E_i bzw. E_j die Komponenten des elektrischen Feldes und $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ die Permittivität. Evtl. magnetische Beiträge werden im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet. Aus der Gleichung geht hervor, dass die mechanische Spannung quadratisch vom anisotropen elektromagnetischen Feld abhängt.

2.2.4.1 MAXWELL-Druck eines idealen Plattenkondensators

Zur Beschreibung des elektroaktiven Verhaltens von DEA soll zunächst der MAXWELL-Druck für den geometrisch einfachsten Fall eines idealen Plattenkondensators hergeleitet werden.

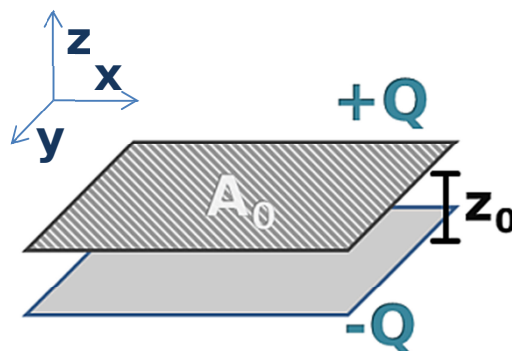


Abbildung 2-2 Schematische Darstellung eines Plattenkondensators im Vakuum. A_0 ist die Fläche der Elektroden, z_0 ihr Abstand, Q die aufgebrachte Ladung.

Für einen Plattenkondensator nach Abbildung 2-2, bestehend aus zwei planparallelen Elektroden mit der sich überlappenden Fläche A_0 im Abstand z_0 berechnet sich die Kapazität C gemäß

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A_0}{z_0}. \quad (10)$$

Auch hier ist ε_0 die Permittivität des Vakuums, auch elektrische Feldkonstante genannt, und ε_r die relative Permittivitätszahl des Dielektrikums, die im Falle eines Vakuum gefüllten Kondensators genau eins ist. Die elektrische Energie E_{el} des Systems ist gegeben durch Gleichung (11):

$$E_{el} = \frac{1}{2} \cdot \frac{Q^2}{C}. \quad (11)$$

Hierbei ist Q die Ladung auf den Platten. Zusammen mit Gleichung (10) kann man so die Änderung der elektrischen Energie des Systems dE_{el} beschreiben, da diese nur von der Ladung auf den Elektroden sowie deren Abstand und Fläche abhängt. So ergibt sich:

$$dE_{el} = \left(\frac{Q}{C}\right) dQ + \frac{1}{2} \frac{Q^2}{\varepsilon_0 A_0} dz_0 - \frac{1}{2} \frac{Q^2 \cdot z}{\varepsilon_0 (A_0)^2} dA_0. \quad (12)$$

Bei konstanter Ladung $dQ = 0$ und konstanter Elektrodenfläche $dA = 0$ ist die mechanische Arbeit dW_m , die verrichtet wird, also gleich der Änderung der elektrischen Energie dE_{el} . In Verbindung mit der Definition von Arbeit als das Skalarprodukt von Kraft \vec{K} und Weg \vec{s} , kann man den MAXWELL-Druck p definieren. Es gilt:

$$dW_m = \vec{K} \cdot d\vec{s} \quad (13)$$

und

$$p = \frac{|\vec{K}|}{A_0}. \quad (14)$$

Setzt man die Gleichungen (13) und (14) in Gleichung (12) ein, ergibt sich mit dem elektrischen Feld $E = \frac{U}{z_0} = \frac{Q}{\varepsilon_r \varepsilon_0 A_0}$ zusammen:

$$p = \frac{|\vec{K}|}{A_0} = \frac{1}{A_0} \frac{dW}{dz_0} = \frac{1}{A_0} \frac{dE_{el}}{dz_0} = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{\varepsilon_0 A_0^2} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2. \quad (15)$$

Der MAXWELL-Druck in einem Plattenkondensator ist damit, wie zu Beginn ausgeführt, quadratisch proportional zum elektrischen Feld.

2.2.4.2 Elastische Dielektrika und MAXWELL-Druck

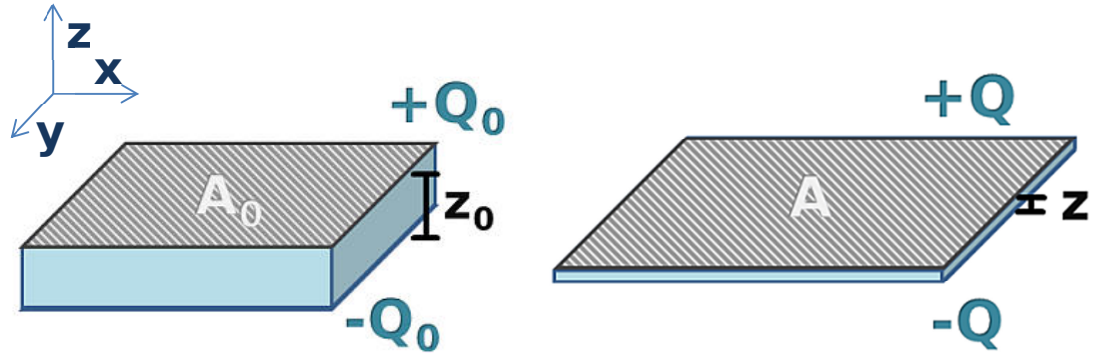


Abbildung 2-3 Schematische Darstellung eines idealen DEA. Links zeigt den unbelasteten Film, rechts der Film unter Belastung. A ist die Fläche nach der Belastung und z die neue Filmdicke.

Für ein System aus einem idealen elastischen Dielektrikum zwischen zwei nachgiebigen Elektroden, wie in Abbildung 2-3 dargestellt, lässt sich der Maxwell-Druck vergleichbar herleiten. Zunächst gilt auch hier Gleichung (12), allerdings sind die Elektrodenflächen, aufgrund der Elastizität des Dielektrikums, nun veränderlich. Ebenso kann sich die Ladung ändern, bspw. durch eine angelegte Spannung. Es gelten also

$$A = A_0 + dA_0 \quad (16)$$

$$z = z_0 + dz_0 \quad (17)$$

$$Q = Q_0 + dQ. \quad (18)$$

Unter der Annahme eines ideal volumenkonstanten ($Az = \text{const}$) Dielektrikums erhält man durch Einsetzen in Gleichung (12):

$$\begin{aligned} dE_{el} &= \left(\frac{Q}{C}\right) dQ + \frac{1}{2} \frac{Q^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r A} dz - \frac{1}{2} \frac{Q^2 \cdot z}{(\varepsilon_0 \varepsilon_r A)^{-2}} dA \\ &= \left(\frac{Q}{C}\right) dQ - 2 \left(\frac{1}{2} \frac{Q^2}{C}\right) \left(\frac{1}{A}\right) dA. \end{aligned} \quad (19)$$

Analog zum Plattenkondensator kann man auch hier einen Druck gemäß den Gleichungen (13) und (14) definieren:

$$p = \frac{1}{A} \frac{dE_{el}}{dz} = \frac{1}{A} \left(\frac{Q}{C} \right) dQ - 2 \left(\frac{1}{2} \frac{Q^2}{C} \right) \left(\frac{1}{A} \right) dA dz^{-1}. \quad (20)$$

Weiter soll das Elastomer ein idealer Isolator sein, sodass jedwede Ladungsänderung von außen, beispielsweise über eine angeschlossene Spannungsquelle, auf das System wirken muss, also:

$$dQ = 0. \quad (21)$$

Für den Ausdruck (22) bedeutet dies:

$$p = -2 \left(\frac{1}{2} \frac{Q^2}{C} \right) \frac{dA}{dz} = -2 \left(\frac{1}{2} \frac{Q^2}{C} \right) \left(\frac{1}{Az} \right). \quad (22)$$

Formt man dies nun mit Bezug auf die elektrische Spannung $U = \frac{Q}{C}$ um, so kommt man zu:

$$\begin{aligned} p &= -2 \left(\frac{1}{2} \frac{Q^2}{C} \right) \left(\frac{1}{Az} \right) = -(U^2 \cdot C) \left(\frac{1}{Az} \right) \\ &= - \frac{U^2 \cdot \epsilon_0 \epsilon_r A}{Az^2} = - \epsilon_0 \epsilon_r \frac{U^2}{z^2} = - \epsilon_0 \epsilon_r E^2. \end{aligned} \quad (23)$$

Definiert man nun, dass die Arbeit am Dielektrikum geleistet wird, kehrt sich das Vorzeichen um und man erhält:

$$(24)$$

Es zeigt sich, dass dies genau dem doppelten des MAXWELL-Drucks in einem idealen Plattenkondensator entspricht, was aus dem Beitrag der Flächenänderung dA herrührt.

2.2.4.3 Nicht-lineare Feldtheorie der elastischen Dielektrika

Neben dieser klassischen Beschreibung haben *Suo et al.* eine allgemeine thermodynamische Herleitung erarbeitet,^[45-47] um mit diesem universellen Ansatz reale Systeme, also kompressible oder dehnungsabhängige Materialien zu beschreiben. Aus theoretischer Sicht spart er außerdem den Begriff des MAXWELL-Drucks aus, der dogmatische Probleme aufwirft.^[48]

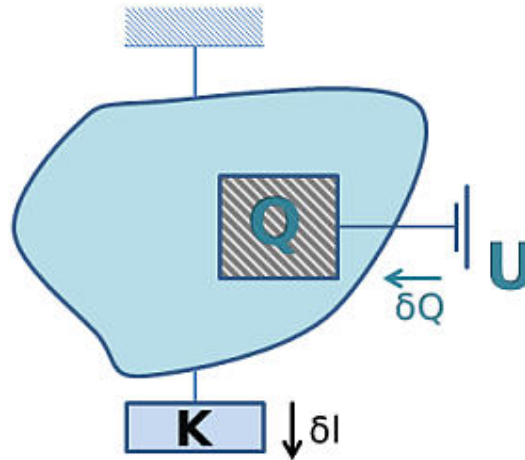


Abbildung 2-4 Schematische Darstellung eines elektromechanischen Wandlers (DEA). U ist die angeschlossene Spannung, K eine Kraft, die auf den Film wirkt. δl ist die dadurch ausgelöste Längenänderung und δQ ist die Änderung der Ladung durch die angeschlossene Spannung.

Betrachtet man einen elektromechanischen Wandler, hier ein DEA, als System, bestehend aus einem Dielektrikum zwischen zwei Elektrodenflächen, an denen eine elektrische Spannung U anliegt, wodurch die Ladung Q auf den Elektrodenflächen erzeugt wird, die eine Kraft \vec{K} auf das Dielektrikum ausübt, was dazu führt, dass sich das Dielektrikum um die Distanz l in Richtung der Kraft vergrößert, dann gilt für eine kleine Änderung δl , für die Änderung δF der freien Energie F :

$$\delta F = |\vec{K}| \delta l + U \delta Q. \quad (25)$$

Gleichung (25) gilt unter isothermen Bedingungen bzw. Temperaturunabhängigkeit der Größen, was im Weiteren angenommen werden soll. Sind die aus \vec{K} und U resultierenden Kräfte im Gleichgewicht, hängt F ausschließlich von l und Q ab,

$$\delta F = \frac{\partial F(Q, l)}{\partial l} \delta l + \frac{\partial F(Q, l)}{\partial Q} \delta Q. \quad (26)$$

Gleichsetzen mit Gleichung (25) ergibt:

$$\left[\frac{\partial F(Q, l)}{\partial l} - |\vec{K}| \right] \delta l + \left[\frac{\partial F(Q, l)}{\partial Q} - U \right] \delta Q = 0. \quad (27)$$

Da δl und δQ im Gleichgewicht 0 sind, kann man hieraus ableiten, dass \vec{K} und U durch die Funktion der freien Energie $F(Q, l)$ beschrieben werden.

$$|\vec{K}| = \frac{\partial F(Q, l)}{\partial l} \quad (28)$$

$$U = \frac{\partial F(Q, l)}{\partial Q} \quad (29)$$

Sobald man also die Funktion $\partial F(Q, l)$ kennt, kann man daraus in Abhängigkeit $|\vec{K}|$ und U bestimmen.

Dies soll wieder am idealen Plattenkondensator exemplarisch dargestellt werden. Da die Fläche der Elektroden A_0 unveränderlich ist, hängt die Ladung Q ausschließlich von der angelegten Spannung U ab:

$$U = \frac{lQ}{\varepsilon_0 A_0} . \quad (30)$$

Setzt man diese Gleichung (30) in Gleichung (29) ein, so folgt:

$$\partial F(Q, l) = \frac{lQ}{\varepsilon_0 A_0} \partial Q . \quad (31)$$

Integration über Q bei konstantem l (da der Abstand z_0 zwischen der Platten ebenfalls unveränderlich ist) ergibt:

$$\partial F(Q, l) = \frac{lQ^2}{2\varepsilon_0 A_0} . \quad (32)$$

Setzt man dies wiederum in Gleichung (28) ein, folgt

$$|\vec{K}| = \frac{Q^2}{2\varepsilon_0 A_0} . \quad (33)$$

Da mit der Änderung der elektrischen Energie im idealen Plattenkondensator dE_{el} und dem Druck p , Gleichung (12) und Gleichung (14), folgt also für die Kraft zwischen den beiden Platten,

$$p = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_r E^2 , \quad (34)$$

was genau dem Ausdruck aus der klassischen Herleitung entspricht.

Man kann schließlich zeigen, dass sich das beobachtete elektromechanische Verhalten vollständig über die Funktion der freien HELMHOLTZ-Energie beschreiben lässt und dass über die Inkorporation von zusätzlichen abhängigen Parametern

(bspw. Vordehnung des DEA oder geometrische Begrenzungen) und Gradienten für Deformation und elektrisches Feld, der Ansatz auch reale Systeme umfassend beschreiben kann. Die numerische Rechnung durch finite Elemente (*finite element method, FEM*) ermöglicht so schließlich die quantitative Beschreibung realer Systeme unter Betrachtung verschiedenster Vorbedingungen. Die universelle thermodynamische Beschreibung des elektromechanischen Verhaltens muss damit nicht in seine einzelnen Effekte (MAXWELL-Druck, Elektrostriktion) aufgeteilt werden, deren Beiträge in der Praxis nicht unterschieden werden können, sondern lediglich die Kenntnis des mechanischen und des elektrischen Feldes sind ausreichend.

2.2.4.4 Zusammenhang zwischen elektromechanischem Druck und Flächendehnung

Als intrinsische Größe lässt sich der elektromechanische Druck nicht direkt erheben. Experimentell kommt deshalb der aus ihm resultierenden Dehnung als Messgröße erhebliche Bedeutung zu. Je nach Messaufbau wird dabei meist entweder die Dehnung mit dem elektrischen Feld oder die Dehnung orthogonal dazu erfasst. Wie dargelegt, ergibt sich für den MAXWELL-Effekt innerhalb gewisser Näherungen eine quadratische Abhängigkeit der mechanischen Spannung von der angelegten elektrischen Feldstärke. Für die Dehnung bedeutet dies, unter der Bedingung, dass sowohl die Permittivität ε wie auch das Elastizitätsmodul Y nicht dehnungsabhängig sind und das Material isotrop und volumenkonstant ($\Delta z = \text{const}$) ist, folgendes:

$$s_x = \frac{\sigma_x}{Y} - \frac{1}{2} \frac{\sigma_y}{Y} - \frac{1}{2} \frac{\sigma_z}{Y} \quad (35)$$

$$s_y = -\frac{1}{2} \frac{\sigma_x}{Y} + \frac{\sigma_y}{Y} - \frac{1}{2} \frac{\sigma_z}{Y} \quad (36)$$

$$s_z = -\frac{1}{2} \frac{\sigma_x}{Y} - \frac{1}{2} \frac{\sigma_y}{Y} + \frac{\sigma_z}{Y}. \quad (37)$$

Dabei ist s_i jeweils die Dehnung in Richtung i (x, y, z) und σ_i die mechanische Spannung. Wenn nun

$$z = z_0(1 + s_z) \quad (\text{Volumenkonstanz}) \quad (38)$$

und

$$s_x = s_y = s_a \quad (\text{Isotropie}) \quad (39)$$

ergibt sich

$$s_a = \frac{1}{\sqrt{1 + s_z}} - 1 \quad (40)$$

und für kleine Dehnungen

$$s_a = -\frac{1}{2}s_z = -\frac{1}{2}\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r}{Y}E^2 \quad (41)$$

bzw.

$$s_a = \kappa \cdot E^2 \quad (42)$$

mit κ als elektromechanischen Koeffizienten. κ ist dabei die experimentell ermittelte Größe und setzt sich aus Anteilen des Piezoeffekts, der Elektrostriktion und des MAXWELL-Effekts zusammen. Dabei ist κ weder mit M_{ij} oder Q_{ij} , bzw. ihren Beträgen, noch generell mit p identisch. Es beschreibt das effektive elektromechanische Verhalten bezogen auf die Dehnung unter elektrischem Feldeinfluss.

2.2.4.5 Elektromechanische Instabilität

In der Anwendung von DEA sind oft hohe Dehnungen und hohe elektrische Spannungen notwendig. Dabei kann es zum Auftreten einer elektromechanischen Instabilität, der sog. „pull-in instability“, kommen. Dieses Phänomen beschreibt die Tatsache, dass eine selbstverstärkende Wirkung des elektrischen Potentials auf die Elastomerendicke entsteht. Wie erwähnt, verringert sich die Dicke eines Elastomers zwischen zwei Elektrodenschichten. Folgerichtig erhöht sich die elektrische Feldstärke bei gleichem elektrischem Potential. Diese positive Rückkopplung kann zu einer deutlichen Dickenreduktion des Elastomers und schließlich zum elektrischen Zusammenbruch und somit zu Versagen des Bauteils führen.

Mit Hilfe der im vorherigen Abschnitt 2.2.4.3 skizzierten nichtlinearen Feldtheorie für elastische Dielektrika kann man nun dieses Phänomen beschreiben.^[49-50] Wie in Abbildung 2-3 gezeigt, ist A_0 die Fläche des Elastomers und z_0 die Dicke, die sich unter einer angelegten Spannung U auf die neue Dicke z reduziert, während sich die Fläche auf A vergrößert. Damit ist die Ausdehnung in z-Richtung

$$\lambda_z = \frac{z}{z_0} \quad (43)$$

analog dazu die Ausdehnungen in x- und y-Richtung:

$$\lambda_x = \frac{x}{x_0} \quad (44)$$

$$\lambda_y = \frac{y}{y_0}. \quad (45)$$

Setzt man nun Inkompressibilität voraus, ergibt sich für die beiden Ausdehnungen λ_x und λ_y

$$\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z^{-\frac{1}{2}} \quad (46)$$

sowie für die Fläche

$$A = \frac{A_0}{\lambda_z}. \quad (47)$$

In diesem Zustand ist der Betrag des effektiven elektrischen Felds \vec{E}

$$|\vec{E}| = \frac{U}{z}. \quad (48)$$

Unter der Bedingung, dass sich das Elastomer ideal verhält, also seine dielektrischen Eigenschaften deformationsunabhängig sind, ergibt sich mit der Permittivität ε der Betrag der effektiven elektrischen Flussdichte \vec{D} und die Ladung auf den Elektroden Q als:

$$|\vec{D}| = \varepsilon \cdot |\vec{E}| \quad (49)$$

$$Q = A \cdot |\vec{D}|. \quad (50)$$

Nun kann man die freie Energie für das System aus Elastomer und Spannungsquelle bestimmen. Diese setzt sich aus der elastischen Energie des Elastomers, der elektrischen Energie des Elastomers und der elektrischen Energie der Spannungsquelle zusammen:

$$F = \frac{G}{2}(\lambda_z^2 + 2\lambda_z^{-1} - 3)A_0 \cdot z_0 + \frac{\varepsilon}{2}E^2A_0 \cdot z_0 - QU. \quad (51)$$

G ist hierbei das Schubmodul bzw. der Realteil des komplexen Schubmodul G^* .

Als Funktion der Dehnung und des elektrischen Potentials geschrieben ergibt sich:

$$F(\lambda_z, U) = \frac{G}{2}(\lambda_z^2 + 2\lambda_z^{-1} - 3)A_0z_0 - \frac{\varepsilon}{2\lambda_z^2}\left(\frac{U}{z_0}\right)^2 A_0z_0. \quad (52)$$

Unter konstanter Spannung U erreicht λ_z einen Gleichgewichtswert, bei welchem F minimal ist.

$$\frac{\delta F(\lambda_z, U)}{\delta \lambda_z} = 0. \quad (53)$$

Woraus sich folgendes ergibt

$$\left(\frac{U}{z_0}\right)^2 = \frac{G}{z_0}(\lambda_z - \lambda_z^4). \quad (54)$$

Für diese Funktion $U(\lambda_z)$ liegt das Maximum bei

$$\lambda_{z,max} = 4^{-\frac{1}{3}} \approx 0,63. \quad (55)$$

Dieser Wert stimmt mit dem beobachteten Beginn der elektromechanischen Instabilitäten überein.^[51] Errechnet man das kritische elektrische Potential U_c mit gängigen Werten für G und ε ,^[52] kommt man auf einen Wert vergleichbar der Durchbruchfeldstärke

$$\frac{U_c}{z_0} \sim \sqrt{\frac{G}{\varepsilon}} \sim \sqrt{\frac{10^6 Pa}{4 \cdot 10^{-11} F \cdot m^{-1}}} \approx 10^8 V/m \quad (56)$$

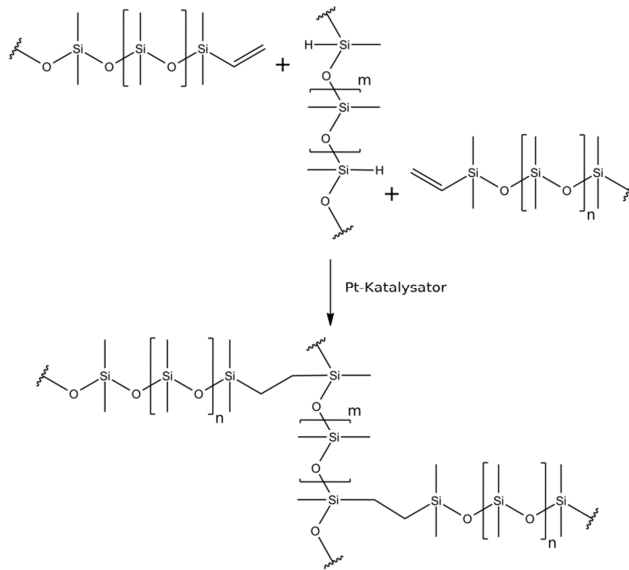
Für die Anwendung bedeutet dies, dass die Durchbruchfeldstärke als maximale elektrische Belastungsgrenze reziprok an die Permittivität und proportional an den Elastizitätsmodul gekoppelt ist. Weiche Aktormaterialien weisen damit zwingend eine kleinere Durchbruchfeldstärke als härtere Materialien auf. Es muss somit ein Optimum zwischen den drei Parametern gefunden werden, um das maximale Anwendungspotential von DEAs auszuschöpfen.

3 Materialien

3.1 Silikonkautschuk Elastosil® RT625 (Matrix)

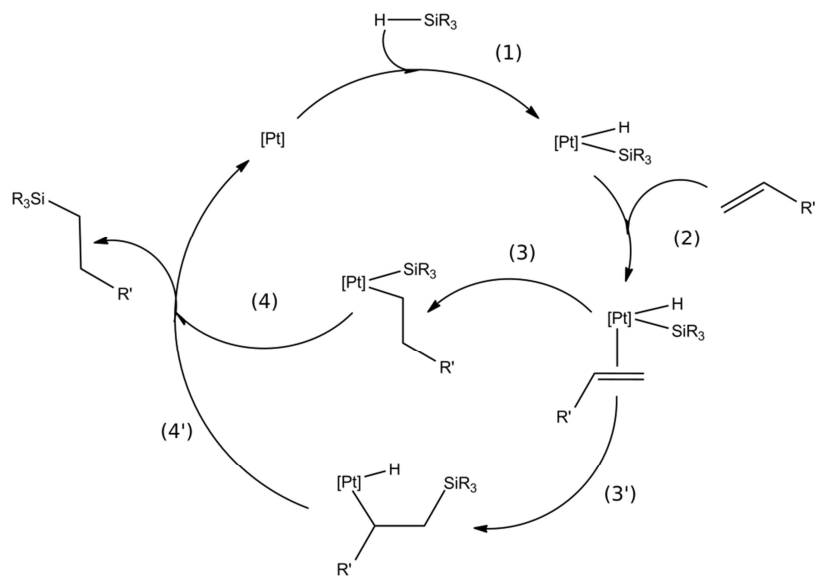
Silikonelastomere sind als Alternative zu klassischem Kautschuk weitverbreitet. Gegenüber anderen elastomeren Materialien zeigen sie teilweise herausragende Eigenschaften. Dazu gehören die hohe Beständigkeit gegen Chemikalien, Witterungseinflüsse, Temperatur und Oxidation, gute Isolationseigenschaften, sehr niedrige Einsatztemperaturen (z. T. extrem niedrige T_g , T_c und T_m), eine niedrige Fließaktivierungsenergie, hohe Gaspermeabilität, gute Biokompatibilität und eine flexible Vernetzung in einem weiten Temperaturbereich. Außerdem lassen sich Silikonelastomere sehr flexibel mit verschiedenen funktionellen Gruppen modifizieren, um das Eigenschaftsprofil noch besser an die Anwendungsanforderungen anzupassen und zu optimieren.^[53]

Bei ELASTOSIL® RT625 handelt es sich um einen kommerziellen 2-Komponenten-Silikonkautschuk, der aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften oft in Abformanwendungen zum Einsatz kommt. Das Elastomer wird dabei aus den flüssigen Präpolymeren mittels Additionsvernetzung gebildet, weist einen geringen Schrumpf auf und vernetzt bereits bei Raumtemperatur.^[54] Diese Form der flüssigen Silikonkautschuke (*liquid silicone rubber*, LSR) wird auch als kaltvulkanisierend bzw. kaltvernetzend (*room temperature vulcanizing*, RTV) bezeichnet, wobei je nach Anzahl der Komponenten in RTV-1 bzw. RTV-2 unterschieden wird. RT625 ist ein RTV-2-System, d.h. zur Verarbeitung müssen die beiden Komponenten zunächst vermischt und dann vergossen bzw. anderweitig weiterverarbeitet werden. Die beiden reaktiven Komponenten liegen hierbei allerdings bereits im richtigen stöchiometrischen Verhältnis in einer der Komponenten vor und einzig der Katalysator wird in einer Lösung als zweite Komponente zugesetzt. Die Vernetzung erfolgt dann über eine Additionsreaktion (Schema 3-1), eine Hydrosilylierung. Dabei werden keine Reaktionsprodukte frei, was ebenfalls zu den Vorzügen der Materialklasse zählt.



Schema 3-1 Vernetzung eines RTV-2 Silikonkautschuks.

Die Hydrosilylierung gehört zu den bedeutendsten Reaktionen in der Silikon- und Siloxanchemie,^[55] jedoch ist der genaue Verlauf der Reaktion noch nicht in allen Details bekannt. Allgemein anerkannt ist hingegen, dass die Reaktion nach dem von CHALK und HARROD vorgeschlagenen Mechanismus abläuft,^[56] auch wenn dieser nicht die gesamte Kinetik und nicht alle beobachteten Nebenreaktionen vollständig erklärt.^[57] Es werden zwei mögliche Varianten für den genauen Mechanismus betrachtet (Schema 3-2).^[58-59] Unabhängig vom genauen Ablauf ist, in Verbindung mit Platinkatalysatoren, allerdings in der Regel das Anti-Markovnikov-Produkt, also die nukleophile Addition in terminaler Position, bevorzugt.



Schema 3-2 Mechanismus der Hydrosilylierung nach CHALK und HARROD

Der Mechanismus setzt sich aus vier Schritten zusammen, einer oxidativen Addition des Silans an das Metall (1), sowie der koordinativen Bindung des Alkens an das metallische Zentrum (2). Der klassische Mechanismus schlägt dann die Insertion des Alkens in die Pt-H Bindung (3) und schließlich die reduktive Eliminierung zur Si-C Bindung vor. Beim modifizierten CHALK-HARROD-Mechanismus insertiert das Alken in die Pt-Si Bindung (3') um dann ebenfalls über eine reduktive Eliminierung das Produkt zu bilden (4'). Schema 3-2 zeigt beide Varianten im Vergleich.

Bei der Hydrosilylierung kommen verschiedenen Übergangsmetallverbindungen als Katalysatoren zum Einsatz, die wichtigsten eingesetzten Metall sind Pt, Pd, Ni, Rh und Co. In kommerziellen Mischungen der RTV-2-Silikone kommt oft eine Platinkatalysator zur Anwendung, entweder als in Form von Hexachloridoplatinsäure (in Isopropanol gelöst, „SPEIER-Katalysator“) oder häufiger in Verbindung mit Vinylsiloxanliganden als Platinkomplex („KARSTEDT-Katalysator“). Letztgenannter liegt mit großer Wahrscheinlichkeit auch in Kombination mit evtl. zusätzlichen Additiven, wie Inhibitoren, in der Elastosil® RT625 Komponente B, vor.

Das vollständig vernetzte Silikonelastomer weist, wie aus früheren Untersuchungen bekannt ist, einen über einen weiten Bereich von der Dehnrage nahezu unabhängigen Elastizitätsmodul mit kleiner Hysterese auf, sodass die viskoelastischen Anteile im Matrixmaterial vernachlässigt werden können, was das Material für Anwendungen im Bereich von Frequenzen oberhalb 100 Hz interessant macht. Dieses frequenzunabhängige Verhalten ist typisch für Materialien im

Gummiplateau. Derartige Anforderungen ergeben sich bei Anwendungen in Zusammenhang mit Oberflächensensibilität.^[60] Für die Berechnung der elektromechanischen Koeffizienten kann der Elastizitätsmodul im Bereich kleiner Dehnungen bis 10 % mit 0,7 MPa folglich als konstant angenommen werden.

Die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von RT625 sind mit denen anderer Silikonkautschuke auf PDMS-Basis vergleichbar. Das Material weist eine Durchbruchfeldstärke von 20 - 80 MV/m auf, was für die Anwendung als DEA noch ausreichend ist. Die relative Permittivität für Frequenzen zwischen 10^{-3} Hz und 10^7 Hz liegt nahezu konstant bei 2,8, mit einem dielektrischen Verlustfaktor von $\tan(\delta) \sim 10^{-4}$ ^[61].

Insgesamt weist das Material also viele Eigenschaften auf, die den Einsatz als DEA oder allgemeiner als EAP-Systeme begünstigen. Dazu zählen zum einen die einfache Verarbeitung als RTV-2-Silikonkautschuk, die guten mechanischen und thermischen Eigenschaften und nicht zuletzt auch die Verfügbarkeit, Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit.

3.2 Ionene als organische Füllstoffe

Füllstoffe werden aufgrund ihrer Zusammensetzung oft in *anorganische* und *organische* Füllstoffe unterschieden. Diese Trennung bezeichnet Stoffe mit und ohne Kohlenstoffanteil und hat heute ausschließlich historischen Hintergrund. In Bezug auf Materialien mit hoher Permittivität sind anorganische Füllstoffe oft mineralische Oxide und Hydroxide, die sich in der Regel durch einen sehr großen Elastizitätsmodul auszeichnen. Dahingegen kommen als leitfähige Füllstoffe eher polymere Substanze oder organische Salze zum Einsatz, sind jedoch weit weniger verbreitet.

3.2.1 Ionene im Allgemeinen

Ionene bezeichnen Polymere aus Makromolekülen deren Hauptkette ionische oder ionisierte Gruppen enthält. Typischerweise handelt es sich dabei um quartäre Ammoniumgruppen.^[62]

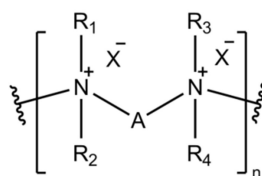
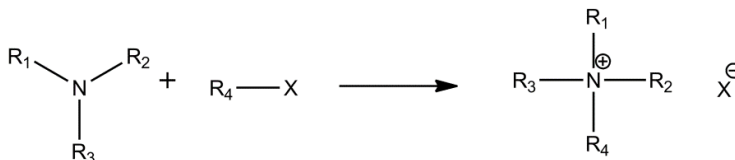


Abbildung 3-1 Allgemeine Struktur der Ionene. A ist dabei ein generischer Hauptkettenabschnitt. R_1 - R_4 bezeichnen organische Reste. X^- stellt die Gegenionen dar, meist Halogenide. Der Polymerisationsgrad n ist stark von der eigentlichen Struktur abhängig. Ganz allgemein kann der Begriff auch Strukturen bezeichnen, die statt der quartären Ammoniumgruppen, andere ionisierte Gruppen in der Hauptkette enthalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei klassische aliphatische Ionene synthetisiert und als organischer Füllstoff eingesetzt. Die Synthese folgte dabei dem Pfad nach REMBAUM et al.^[63-64] Kernschritt ist dabei eine Polykondensationsreaktion über eine MENSCHUTKIN-Reaktion.^[65-66] Ähnliche Verbindungen wurden bereits in den 1930er Jahren von MARVEL et al. untersucht, die sich in ihrer Arbeit aber zunächst auf zyklische Derivate beschränkten^[67] und erst später auch lineare Polymere untersuchten.^[68-69] Ihre Arbeit wurde dann von KERN und BRENNEISEN aufgegriffen, die erstmals genauer auch die Kondensation von Diaminen mit Dihalogeniden als Syntheseweg für lineare Ionene betrachteten.^[33] Auf sie geht auch die deutsche Bezeichnung der Stoffe als „Poly-x,y-ammoniumhalogenide“ zurück. Aufbauend auf diesen Arbeiten entwickeln REMBAUM et al. dann schließlich erstmals systematisch sog. „x,y-Ionene“ mit unterschiedlichen langen aliphatischen Untereinheiten, jeweils aus dem Diamin („x“) bzw. Dihalogenid („y“) stammend.^[70] Historisch geht die erste Synthese der polymeren Alkylaminderivaten sogar bis in Jahr 1904 zurück, als KNORR erstmals über die „Polymerisation des Chloräthylamins“ als Nebenprodukt^[71] seiner eigentlichen Forschung berichtet.^[72]

Wie angedeutet, bestehen heute grundsätzlich noch andere Ansätze um lineare Ionene darzustellen, bspw. über die Polyaddition von Alkylaminohalogeniden, ringöffnende Polymerisationen von N-Alkylazetidinsalzen oder die Reaktion von sekundären Amin mit Haloalkyloxiranen, wie z. B. Epichlorhydrin.^[73]



Schema 3-3 Allgemeine Darstellung der MENSCHUTKIN-Reaktion

Schema 3-3 zeigt eine allgemeine Darstellung dieser bimolekularen S_N2 -Reaktion. Generell war die MENSCHUTKIN-Reaktion sowohl in Bezug auf Reaktionsmechanismus,

als auch Reaktionskinetik immer wieder von Interesse, sodass heute verschiedene Parameter, wie Lösungsmittelpolarität,^[74-76] sterische Einflüsse der Substituenten,^[77-78] Nukleophilie^[79-80] und Beweglichkeit der Abgangsgruppen,^[81] bekannt sind, die Umsatz und Reaktionskinetik maßgeblich beeinflussen. Hinzukommt, dass speziell für die Polymerisation von α,ω -Alkyldiamine mit α,ω -Dihalogenen bekannt ist, dass der Reaktionsmechanismus komplexer als angenommen ist. Neben den vier denkbaren Polymerisationsreaktionen ($M1+M2$, $P1+M2$, $P1+P2$, $M1+P2$) sind wenigstens zwei weitere Nebenreaktionen zu erwarten¹. Da die Reaktivität der funktionalen Gruppen stark von ihrer chemischen Umgebung abhängt und die Ionenpolymerisation bei jedem Schritt neue geladene Gruppen aufbaut, ist es sehr schwierig präzise Vorhersagen über diesen Einfluss auf den Reaktionsverlauf zu treffen, weshalb man für polymere Ionene generell breite Molekulargewichtsverteilungen erwartet und hohe Molekulargewichte schwierig zu erzielen sind.^[82] Dies wurde in der Vergangenheit mittels NMR-Experimenten nachgewiesen, sodass man die dispersen Gewichtsverteilungen, mit einem verhältnismäßig großen Anteil an niedermolekularen Fraktionen, heute durch den komplexen Reaktionsmechanismus und die damit verbundene Kinetik, sowie die erwarteten Nebenreaktionen erklären kann.^[83]

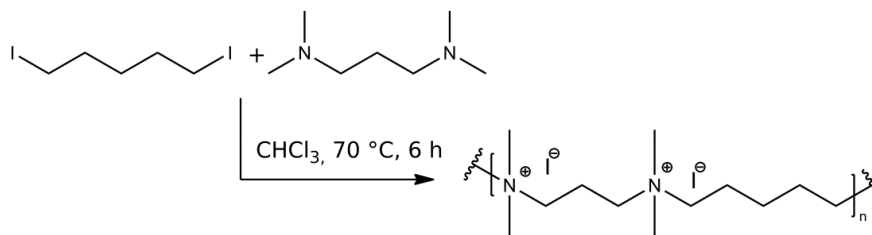
Die Materialklasse der Ionene ist somit sehr vielschichtig und strukturell flexibel. Ionene finden Anwendung in der Papierchemie, zeigen interessante lineare und nicht-lineare optische Eigenschaften,^[84-85] neuropharmakologische Aktivität, eignen sich als stationäre Phase in der Flüssigchromatographie,^[86] werden als feste Elektrolyte für Batterien diskutiert^[87] und sind allgemein aufgrund ihrer großen Ionenleitfähigkeit von Interesse.^[87-88]

3.2.2 Aliphatische Ionene

Wie in Abschnitt 1.2 beschrieben sollen die Ionene als organische Füllstoffe in die Siloxanmatrix eingebracht werden um dadurch die Permittivität des Komposits im Vergleich zur Matrix zu erhöhen. Als erster Füllstoff wurde Poly-3,5-ammoniumiodid bzw. 3,5-Ionen dargestellt. Ziel war es zunächst die Syntheseführung von REMBAUM et al. nachzuvollziehen und die erhaltenen Polymere als Modellsystem für die Verarbeitung der Komposite zu verwenden. Aufgrund der erhöhten Reaktivität im

¹ $M1+M2$ ist die Reaktion der Monomere untereinander, $P1+P2$ die Reaktion der reaktiven Kettenenden. $P1+M2$ und $M1+P2$ erklären sich analog. Als Nebenreaktionen kommen maßgeblich HOFMANN-Eliminierung und Zyklisierung in Frage.

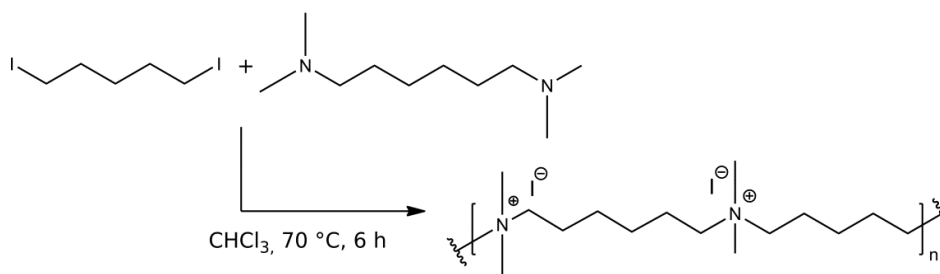
Vergleich zu anderen Halogenalkanen, wurde ein Iodalkan als Edukt gewählt (Schema 3-4).



Schema 3-4 Synthese des 3,5-Ionens

Der erhaltene Feststoff erwies sich allerdings als zu hart, vermutlich aufgrund eines hohen Kristallinitätsgrades, und ließ sich nur schlecht mit den Silikonvorstufen verarbeiten. Zwar konnte an ihm die allgemeine Reaktionsführung optimiert werden, da er jedoch auch in ersten dielektrischen Untersuchungen verhältnismäßig hohe Leitfähigkeit zeigt, war er für die weitere Betrachtung uninteressant.

Mit dem Ziel die Ladungsdichte im Molekül zu senken und gleichzeitig die Kette selbst beweglicher zu gestalten, sollte die Anzahl der Methylengruppen zwischen den einzelnen quartären Aminen erhöht werden. Dies geschah durch die Wahl eines längerkettigen α,ω -Alkyldiamins und dem damit synthetisierten Poly-6,5-ammoniumiodid (Schema 3-5).



Schema 3-5 Synthese des 6,5-Ionens

Das erhaltene Polymer ließ sich besser einmischen und es war möglich verschiedene Komposite zu erzeugen, die charakterisiert wurden. Mittels Endgruppenanalyse aus NMR-Daten wurden das Molekulargewicht mit 5000 - 10000 g/mol bestimmt. Aufgrund des relativ geringen Molekulargewichts verfilmte das Polymer nicht wie erwartet.

Andere absolute Molekulargewichtscharakterisierungsmethoden waren, wegen der besonderen Eigenschaften von Polyelektrolyten nicht zugänglich. Aus thermischen

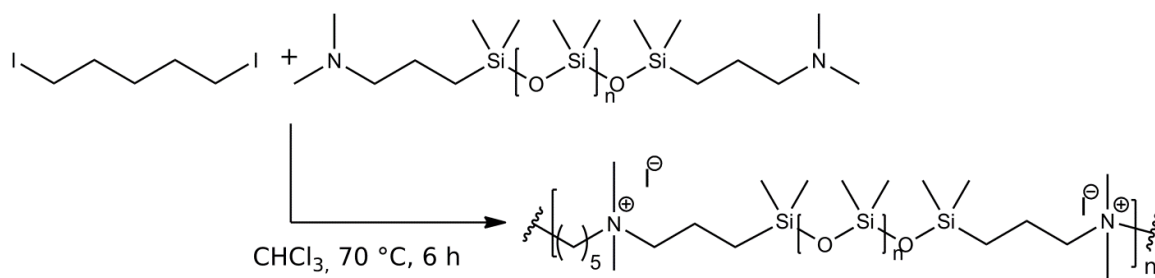
Analysen konnte eine Zersetzung ab etwa 60 °C beobachtet werden (siehe Abbildung 8-1), ein Schmelzen war deshalb nicht möglich.

3.3 Ionen-modifizierte Silikone

Um die Dispergierung der polaren Füllstoffe in der unpolaren Matrix zu verbessern, wurden unterschiedlich modifizierte Silikone synthetisiert. Gegenüber den ionischen Homopolymeren ist, neben der verbesserten Mischbarkeit, zu erwarten, dass die Copolymere als Gele oder Öle vorliegen, was sich positiv auf die mechanischen Eigenschaften der Komposite auswirken sollte. Es wurden unterschiedliche Struktur motive verfolgt. So wurden ein unverzweigtes hauptkettenmodifiziertes Siloxan, sowie ein verzweigtes Copolymer auf Basis eines aminoterminierten Siloxans dargestellt. Neben diesen wurde auch ein verzweigtes Copolymer mittels eines *Grafting-from*-Ansatzes synthetisiert. Die quartenisierende Ionensynthese erfolgte in allen Fällen wieder mit Hilfe einer MENSCHUTKIN-Reaktion.

3.3.1 Hauptkettenionencopolymere

Zu Darstellung eines PDMS-Derivats mit ionischen Gruppen in der Hauptkette, wurde ein kommerziell erhältliches, mit Dimethylaminoendgruppen modifiziertes, Siloxan mit einem α,ω -Diiodoalkan umgesetzt (Schema 3-6).



Schema 3-6 Synthese des Hauptkettenionencopolymers Polydimethylpentylsiloxan.

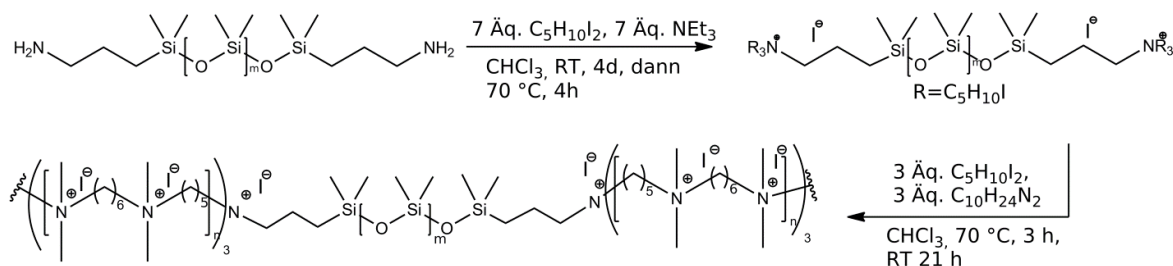
Das Copolymer wurde als brauner wachsartiger Feststoff erhalten, der jedoch nur über schlechte Filmbildungseigenschaften verfügte. Aus den NMR-Daten geht ein sehr geringer Polymerisationsgrad von maximal zwei bis drei hervor, der dafür eine Erklärung bietet.

Dieses unverzweigte Copolymer ließ sich, im Vergleich zu den reinen Ionen, besser in dem Matrixpolymervorstufen dispergieren. Die erhaltenen Filme wurden jedoch nur noch unzureichend vernetzt und bildeten keine festen Schichten aus. Da aus den NMR-Analysen nicht belegt werden konnte, dass die Polymere keinerlei

Rückstände und Nebenprodukte enthielten, wurde die Vernetzungsreaktion der Matrix wahrscheinlich durch die aminischen Eduktreste bzw. Endgruppen gestört, die den Katalysator vergiften.^[89]

3.3.2 Verzweigtes Hauptkettenionencopolymer

Mit dem Ziel ein weiches, viskoelastisches Material zu erhalten, das allerdings noch über einen möglichen großen Ladungsdichte verfügt, wurde versucht, ein stark verzweigtes oder sogar netzwerkartiges Ionen-Siloxanocopolymer zu synthetisieren. Zu diesem Zweck wurde ein diaminoterminiertes PDMS-Derivat, zunächst mit einem α,ω -Diiodoalkan umgesetzt. Diese Zwischenstufe wurde dann in einer zur Ionensynthese analogen Reaktion zu einem Copolymer umgesetzt (Schema 3-7).



Schema 3-7 Synthese des verzweigten Hauptkettenionencopolymers

Dabei wurde ein gelbbrauner Feststoff erhalten, der allerdings nicht vollständig isoliert werden konnte. Die Mischung erwies sich jedoch als mechanisch vergleichbar mit den unmodifizierten Ionen. Aus den modifizierten Silikonölen oder aus den Copolymeren hergestellte Komposite vernetzten nicht mehr, als Ursache ist auch hier vermutlich die Verunreinigung durch aminische Eduktreste bzw. aminische Endgruppen zu sehen. Selbsttragende Schichten konnten aus Lösung oder durch Aufschmelzen nicht gewonnen werden. Bei thermischer Belastung zersetzte sich die Substanz vor dem Schmelzpunkt.

3.3.3 Poly-6,5-ammoniumiodid-graft-PDMS (PAI-graft-PDMS)

Analog dazu wurde ein makromolekulares PDMS-Derivat, mit, bezogen auf den dimethylierten Anteil, 15 % Chloropropylseitenketten, umgesetzt. Um die Reaktivität der Seitenketten zu erhöhen, wurden die Seitenketten zunächst in einer FINKELSTEIN-Reaktion in Iodopropylgruppen überführt, die dann in einer *grafting-from*-Reaktion zu einer Ionenseitenkette umgesetzt wurde (Schema 3-8).

4 Charakterisierung

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Charakterisierung der eingesetzten Stoffe und der hergestellten Komposite diskutiert werden. Zur Herstellung der Komposite wurde Poly-6,5-ammoniumiodid als Füllstoff ausgewählt und mit dem Matrixpolymer Polydimethylsiloxan verarbeitet. Poly-6,5-ammoniumiodid wurde auch als Reinstoff untersucht, um dann den Einfluss als Füllstoff zu ermitteln. Aus den modifizierten Füllstoffen ließen sich aufgrund der verhinderten Vernetzungsreaktion der Matrix keine selbsttragenden Filme gewinnen, die auf ihr elektromechanisches Verhalten hin untersucht werden konnten. Ähnlich verhielt sich das verzweigte Hauptgruppencopolymer. Zusätzlich wurde Poly-6,5-ammoniumiodid-*graft*-PDMS als neues elastomeres Dielektrikum auf seine Eignung als Aktormaterial hin charakterisiert.

4.1 Eigenschaften von Poly-6,5-ammoniumiodid

Das als Füllstoff eingesetzte Ionen lag, wie beschrieben, als Pulver vor und konnte nicht verfilmt werden, insofern konnten keine mechanischen Daten des reinen Füllstoffs bestimmt werden. Aus den in Abschnitt 4.2.2 gezeigten mechanischen Untersuchungen an den Kompositen lässt sich allerdings schließen, dass es in guter Näherung als starrer Partikel im Vergleich zur deutlich weicheren Matrix betrachten werden kann. Auch die Eigenschaften bei Verarbeitung und Dispergierung deuten darauf. An einer aus Lösung direkt auf den Elektroden erzeugten Dünnschicht konnten hingegen die dielektrischen Eigenschaften des Reinstoffs ermittelt werden.

4.1.1 Dielektrischen Eigenschaften

In der folgenden Abbildung 4-1 ist die Frequenzabhängigkeit der komplexen Dielektrizitätszahl und der Wechselstromleitfähigkeit von Poly-6,5-ammoniumiodid bei Raumtemperatur gezeigt. Zunächst zeigt sich eine geringe Leitfähigkeit von $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$ bei einer Frequenz von 10^{-2} Hz .

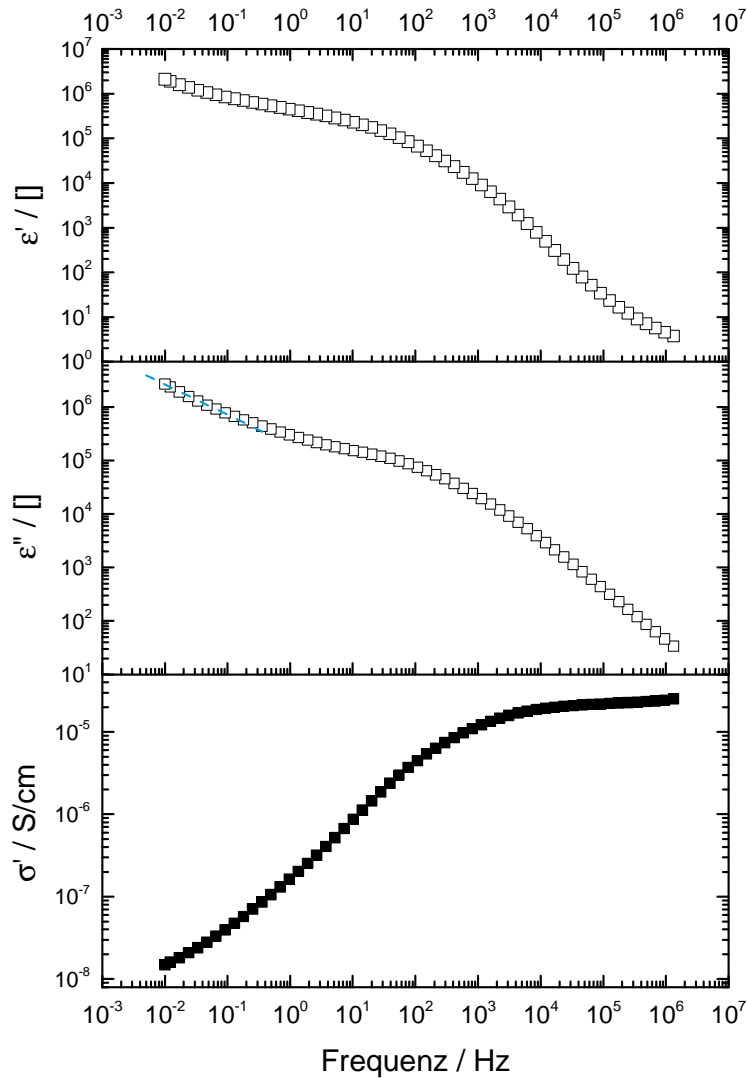


Abbildung 4-1 Dielektrische Eigenschaften des 6,5-Ionens. Gemessen mittels interdigitierender Elektrode bei Raumtemperatur. Die gestrichelte Linie stellt eine angepasste Leitfähigkeitsfunktion $y = Ax^b$ dar. $b = -0,566$, aus A ergibt sich eine Leitfähigkeit im Bereich von $\sigma \approx 10^{-7} \text{ S/cm}$.

Dieser Wert bildet eine Obergrenze für die Gleichstromleitfähigkeit. Da Ionene grundsätzlich als Ionenleiter wirken können, ist eine geringe Leitfähigkeit zu erwarten.

Der Verlauf der Permittivität deckt sich nahezu mit den Erwartungen an einen verglasten Ionenleiter.^[90] Der Kurvenverlauf des Imaginärteils der Permittivität ist über den Frequenzbereich kontinuierlich sinkend, wobei der Verlauf nicht linear ist, wie es für ein ohmschen Leiter der Fall wäre. Bei niedrigen Frequenzen, bis etwa 10^{-1} Hz , sinkt der Realteil der dielektrischen Funktion ab. Der Abfall des Imaginärteils in diesem Frequenzbereich ist also nicht nur auf Leitfähigkeitsanteile

zurückzuführen, sondern auch durch Polarisierungseffekte, vermutlich Elektrodenpolarisation, bestimmt. Das wird auch deutlich wenn man die angepasste Leitfähigkeitsfunktion in diesem Bereich betrachtet, deren Steigung größer als minus eins ist. Zwischen 10 Hz und 10^4 Hz ist im Kurvenverlauf eine Relaxation zu erkennen, die allerdings nicht ausgeprägt genug ist, um quantitativ analysiert zu werden. Die wahrscheinlichste Ursache für diese Beobachtung ist eine Grenzflächenpolarisation, die in Beiträgen zu ε' durch ionische Ladungsträger resultiert.

4.2 Kompositeigenschaften

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Charakterisierung der Komposite aus Polydimethylsiloxan und Poly-6,5-ammoniumiodid beschrieben. Im Folgenden werden die Füllgrade in Massenprozent (m%) angegeben, da diese aus der Einwaage zugänglich sind. Exakte Informationen über die Dichte im Komposit sind nicht ohne weiteres zu erheben (siehe dazu Abschnitt 4.2.1.1). Weiter geht aus den theoretische Ausführungen in Abschnitt 2.2 hervor, dass es technologisch sinnvoll ist die Schichtdicke der Aktormaterialien zu minimieren, da durch kleinere Schichtdicken in der Anwendung höhere Feldstärken bei geringen angelegten Spannungen erzielt werden. Um möglichst anwendungsnahe Materialcharakterisierungen zu ermöglichen, wurden die Untersuchungen, soweit möglich, an dünnen Schichten von etwa 100 µm durchgeführt.

4.2.1 Strukturaufklärung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Dichtebestimmung des Füllstoff besprochen, sowie die Daten und Erkenntnisse aus den bildgebenden Verfahren gezeigt.

4.2.1.1 Dichtebestimmung

In den theoretischen Beschreibungen von Kompositen wird meist auf Volumenfüllgrade Bezug genommen, da die Modelle das Volumen der Füllstoffe betrachten. Der Volumenfüllgrad ist jedoch nur durch aufwendige bildgebende Verfahren exakt zu bestimmen. Zwar kann man unter Annahme konstanter Dichte zwischen Füllstoff, Matrix und Komposit einen Volumenfüllgrad errechnen, dieser ist jedoch idealisiert. Da die Dichte ρ_f des Poly-6,5-ammoniumiodid als Pulver nicht zuverlässig zu bestimmen ist, wurde die Dichte eines Komposits ρ_c im Vergleich zu reinem Polydimethylsiloxan-Film mit Hilfe einer hydrostatischen Waage ermittelt. Unter der Annahme, dass sich die Kompositdichte gemäß der einfachen Gleichung (57) verhält, lässt sich daraus die Dichte des Füllstoffs im Komposit ermitteln.

$$\rho_c = \frac{1}{\frac{w_m}{\rho_m} + \frac{w_f}{\rho_f}} \quad (57)$$

Hierbei ist ρ_m die Dichte der Matrix und w_i der Massenanteil. Setzt man die ermittelten Werte für $\rho_m = 1,08 \text{ g/cm}^3$ in die Gleichung zusammen mit den Werten des Komposits mit 2 m% Füllstoff ein, ergibt sich:

$$1,102 \text{ g/cm}^3 = \frac{1}{\frac{0,96}{1,08 \text{ g/cm}^3} + \frac{0,04}{\rho_f}} \Rightarrow \rho_f = 1,78 \text{ g/cm}^3 \quad (58)$$

Der Wert von $1,78 \text{ g/cm}^3$ scheint realistisch, ist jedoch nur als Richtwert zu betrachten, da weder der Einfluss von Luft einschließen oder Mischungs- und Löslichkeitsphänomene noch den Gehalt zusätzlicher Komponenten, wie z. B. Wasser aus der Umgebungsfeuchte berücksichtigt. Insofern wird im Weiteren, wie erwähnt, als analytisch korrekte Größe der Massenfüllgrad angegeben.

4.2.1.2 Lichtmikroskopie

Die Silikonkomposite unterschiedlichen Füllstoffgehalts wurden im Durchlicht mittels Lichtmikroskopie untersucht. Die in Abbildung 4-2 gezeigten Aufnahmen stellen dabei kombinierte Scans über die gesamte Tiefe des Films da, um Aussagen über die Größe und Verteilung der Füllstoffe bzw. deren Agglomerate zu gewinnen.

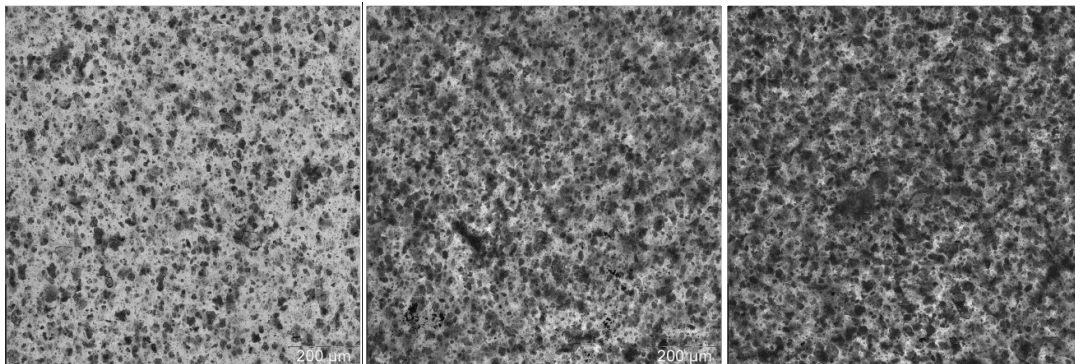


Abbildung 4-2 Mikroskopieaufnahmen von unterschiedlichen gefüllten Kompositen. (a) 2 m% 6,5-Ionen (b) 4 m%-6,5-Ionen (c) 6 m% 6,5-Ionen.

Mit Hilfe einer Bildauswertungssoftware wurden die Aufnahmen zunächst in eine Binärdarstellung überführt und anschließend halbautomatisiert die erkennbaren Partikel und ihre Verteilung ausgewertet. Dabei wiesen die Komposite mit einem Füllgrad über 2 m% eine ungenügende deutliche Abgrenzung zwischen den einzelnen Phasen auf, sodass eine computergestützte Auswertung nicht möglich war. Stattdessen erfolgte die Analyse durch visuelle Inspektion.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse dieser statistischen Auswertung dargestellt. Der FERET-Durchmesser beschreibt den längsten Abstand den zwei parallele Tangenten

der Partikelkontur haben können (Schieblehrenprinzip). Die Zirkularität ist das Verhältnis des Partikelumfangs zum Umfang eines Kreises gleicher Fläche. Ein idealer runder Partikel wird somit durch eine Zirkularität von eins, ein sehr unregelmäßig geformter durch eine nahe null beschrieben.

Tabelle 1 Ergebnisse der statistischen Analyse der Feretdurchmesser der Partikel.

Füllgrad	FERET-Durchmesser / μm						Zirkularität
	Mittel	sd	Min	Median	Modus	Max	Mittel
2 m%	7,7	13,6	1,45	3,99	1,99	163,29	0,605

Bedingt durch das begrenzte Darstellungsvermögen der Lichtmikroskopie und den Einfluss operativer Parameter (siehe Abschnitt 6.2.1) sind die erhaltenen Partikelgeometrien und die daraus bestimmten Durchmesser zu größeren Zahlenwerten verschoben. Insofern sind die hier dargestellten Werte als Obergrenze zu betrachten.

Die erhaltenen Werte deuten dabei stark auf eine Partikelmorphologie im unteren Mikrobereich hin. Der Modus der Partikeldurchmesser (FERET-Durchmesser) liegt bei etwa 2 μm , d.h. die zahlenmäßig am häufigsten detektierten Partikel finden sich in dieser Größenordnung. Dass der Median und auch das arithmetische Mittel stark davon abweichen, lässt sich auf die großen Agglomerate zurückführen. Das größte vermessene Agglomerat hatte einen FERET-Durchmesser von 163 μm . Eine genauere Betrachtung macht jedoch deutlich, dass es sich bei Objekten mit einem Durchmesser oberhalb von etwa 35 μm um optische Artefakte aus mehreren großen Agglomeraten handelt, die sich auf unterschiedlichen Ebenen der Aufnahme befinden. Die Partikelgestalt lässt sich für komplexe Geometrien nicht durch analytischen Daten beschreiben. Als Indikator für die Gestalt lässt sich jedoch die Zirkularität heranziehen. Im Mittel lag diese im Bereich von 0,6, was auf Partikel mit hohem Aspektverhältnis oder komplexer Oberflächenstruktur hindeutet. Aus den Aufnahmen selbst lässt sich ableiten, dass die Partikel nicht durch einfache Geometrien zu beschreiben sind und allem Anschein nach kein zu ausgeprägtes Aspektverhältnis haben. Insofern ist der für ellipsoide Partikel verhältnismäßig kleine Zirkularität maßgeblich auf die komplexe Oberflächengestalt der Partikel zurückzuführen.

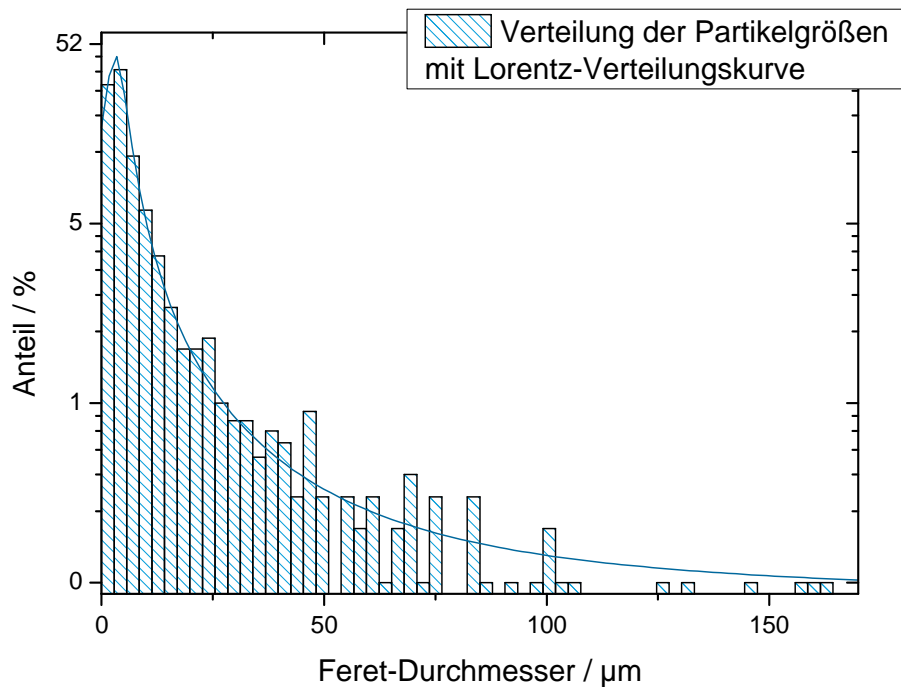


Abbildung 4-3 Verteilung der FERET-Durchmesser ($k = \sqrt{n}$)

Insgesamt lässt sich die Verteilung am besten durch eine Lorentz-Verteilung beschreiben. In Abbildung 4-3 ist die Verteilung der erhaltenen Durchmesser, sowie eine angepasste Verteilungsfunktion (siehe Abschnitt 6.2.1), in einem Histogramm aufgetragen. Dabei erkennt man deutlich eine Häufung von Partikeln mit einem Durchmesser im Bereich von 2 – 5 μm , die damit die größte Gruppe der detektierten Partikel darstellen. Allerdings kann aus diesen Daten keine Aussage über deutlich kleinere Partikelverteilungen im mesoskopischen Bereich getroffen werden, da diese mit der hier verwandten Methode nicht sicher nachgewiesen werden können.

Mit Hilfe der Daten konnte somit ein allgemeiner Eindruck der erhaltenen Kompositmorphologie gewonnen werden und so eine obere Grenze für das Auftreten von Agglomeraten bestimmt werden, was eine gute Übersicht über die erfolgte Homogenisierung des Materials gibt.

4.2.1.3 Mikrocomputertomographie ($\mu\text{-CT}$)

Um Effekte wie Sedimentation des Füllstoffs oder eine deutlich inhomogene Verteilung der Agglomerate zu erkennen, wurden Komposit-Proben mit einem Füllstoffgehalt von 2 m% und 6 m% in der $\mu\text{-CT}$ untersucht, um eine

dreidimensionale Repräsentation der Füllstoffverteilung zu erhalten. Abbildung 4-4 zeigt die erhaltenen Aufnahmen.

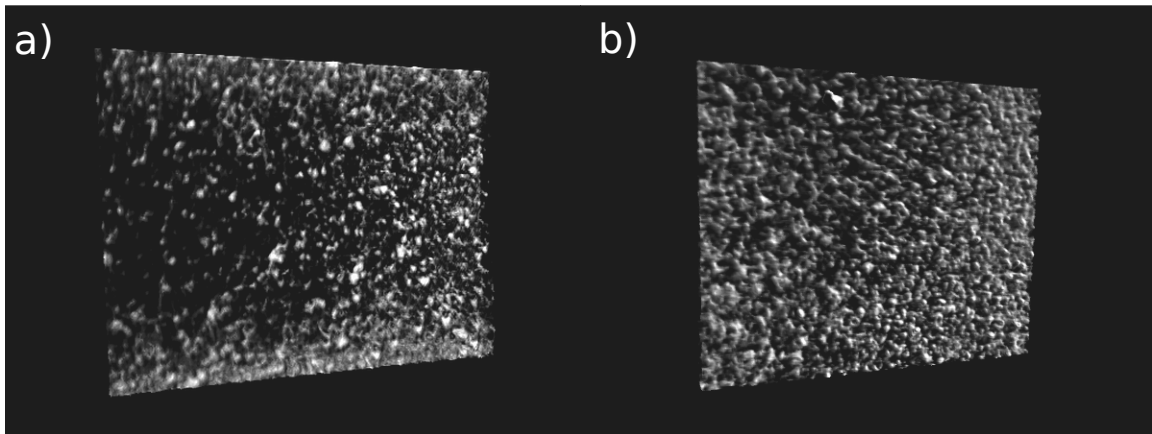


Abbildung 4-4 3D-Darstellungen der μ -CT-Daten. a) Probe mit 2 m% 6,5-Ionen. b) Probe mit 6 m% 6,5-Ionen

Man erkennt, dass keine Sedimentation auftritt. Die Filme mit 2 m% zeigen sich in ihrer Verteilung der Füllstoffpartikel und -agglomerate inhomogen, im Vergleich zu den Proben mit 6 m% Füllstoff. Diese sind zwar erkennbar höher gefüllt, der visuelle Eindruck der Verteilung ist jedoch gleichmäßiger. Der Grund dafür ist in der Art der Präparation zu vermuten. Die Ausgangsmischungen der Composite wurden mittels Walzen und somit maßgeblich durch Schereinwirkung vermischt und homogenisiert. Tendenziell zeigt die Dispersion des Ionens im Präpolymer eine zunehmende Viskosität proportional zum Füllstoffgehalt. Bei scherkraftabhängiger Dispergierung bedeutet eine geringere Viskosität bei gleicher Scherung weniger Energieeintrag ins Material und damit eine schlechtere Homogenisierung.^[91] Von der maximalen Größe der Agglomerate sind jedoch beide Filme vergleichbar. Damit bestätigen die Aufnahmen die Beobachtungen der lichtmikroskopischen und elektrischen Untersuchungen.

4.2.1.4 Elektronenmikroskopie

Als Ergänzung zu den bereits gezeigten bildgebenden Verfahren, wurden die erhaltenen Kompositproben im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Um stichprobenartig Einblick in die Morphologie des Volumens zu erhalten, wurden Schnittkanten untersucht. Abbildung 4-5 zeigt einzelne Aufnahmen der Proben bei 1000facher Vergrößerung.

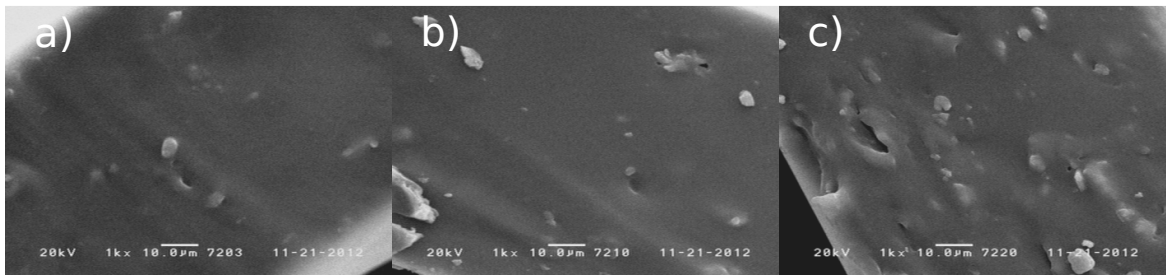


Abbildung 4-5. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Composite bei 1000facher Vergrößerung. Der weiße Maßstabsbalken entspricht jeweils 10 µm. Die einzelnen Bilder zeigen dabei: a) Füllgrad von 2 m%, b) Füllgrad von 4 m%, c) Füllgrad von 6 m%.

Zunächst ist der zu erwartende deutliche Unterschied im Kontrast zwischen Füllstoff und Matrix zu erkennen. Allerdings lassen sich nur großer Agglomerate mit einem Durchmesser im Bereich von etwa 1 µm bis 10 µm deutlich auflösen. Wie man erkennen kann, kommen diese bei allen drei Konzentrationen vor. Zum Teil sind defekte im Film zu beobachten, die jeweils in Nähe zu einem Agglomerat auftreten. Diese Defekte können bei der Präparation durch herausbrechende Füllstoffagglomerate entstehen, wenn die mechanische Anbindung zwischen Füllstoff und Matrix nicht ideal ist. Tendenziell nehmen die Defekte zum höchsten Füllgrad hin zu, was die Vermutung bestätigt, dass diese Risse durch die Präparation an den Füllstoffen entstehen, da das Auftreten von Füllstoffpartikeln und Defekten dann proportional gekoppelt sein sollten. Auffällig ist, dass bei der höchstgefüllten Probe im Verhältnis die meisten kleineren Agglomerate mit Durchmessern unter 3 µm zu beobachten sind, was evtl. auf eine bessere Dispergierung deutet.

Insgesamt zeigen die Bilder die Erkenntnisse, welche auch in den anderen Strukturuntersuchungen deutlich wurden: die Morphologie ist dominiert von einzelnen großen Agglomeraten im Bereich von wenigen Mikrometern, wobei mit zunehmendem Füllgrad anscheinend eine bessere Dispergierung eintritt. Zusätzlich deuten die Defekte aus der Präparation auf eine unzureichende mechanische Anbindung zwischen Füllstoff und Matrix hin.

4.2.2 Mechanische Eigenschaften

Um den Einfluss des Füllstoffs auf die mechanischen Eigenschaften zu beschreiben, muss man zunächst die Eigenschaften vom reinen Matrixpolymer erheben. Die mechanischen Eigenschaften des Silikonkautschuk RT625, lassen sich zusammenfassen als geringe Härte (Shore Härte A < 25, $\gamma \sim 0,7$ MPa), geringer viskoser Anteil und hohe Reißdehnung. Der Verlauf einer Kraft-Dehnungs-Kurve in Abbildung 4-6 zeigt die typischen Eigenschaften eines Elastomers, mit einem zu Beginn linearen Verlauf, der bei zunehmender Dehnung in nahezu ein Plateau abflacht, um sich bei höherer Dehnung aufgrund von Einschnürung zunehmend zu versteifen, bis es schließlich zum Materialversagen kommt.

Durch Einmischen des Poly-6,5-ammoniumiodids als Füllstoff verändern sich diese Eigenschaften, wie man es gemäß der klassischen Vorstellung von gefüllten Elastomersystemen erwarten würde.^[92] Besonders gut nachvollziehen lässt sich dies an den in Abbildung 4-6 dargestellten Reißdehnungsmessungen.

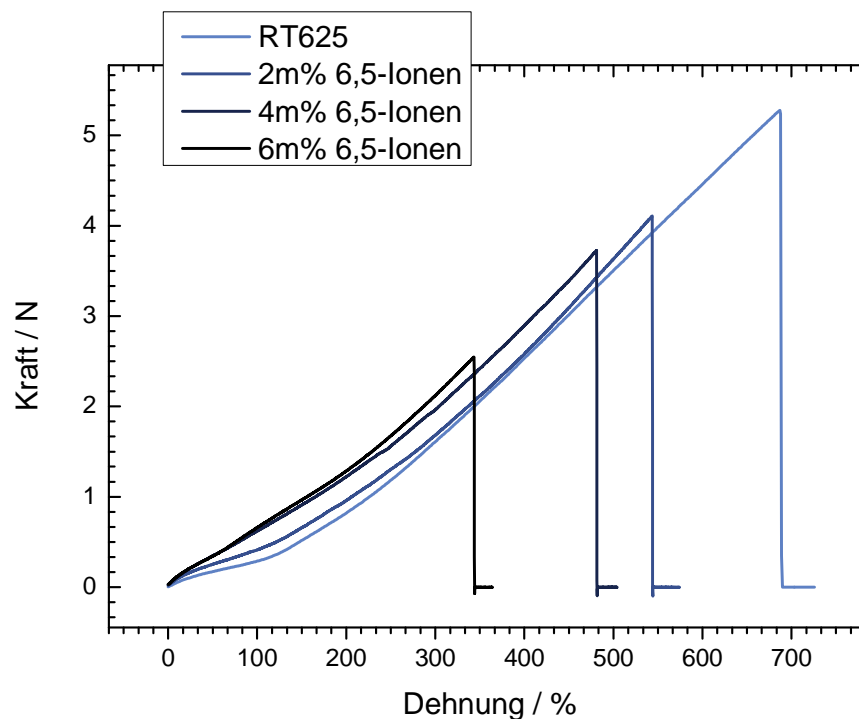


Abbildung 4-6 Reißdehnungsmessung unterschiedlich gefüllter Proben im Vergleich

Allen Kurven ist zunächst der charakteristische, ansteigende Verlauf gemein, der typisch für vernetzte Kautschuke ist.^[93] Zusätzlich erkennt man deutlich, dass mit zunehmendem Füllstoffgehalt die Dehnung beim Materialversagen abnimmt. Damit

verbunden nimmt auch die maximal gemessene Zugkraft ab. Bei gleicher relativer Dehnung werden allerdings bei höheren Füllstoffkonzentrationen auch höhere Kräfte erreicht, was auf eine Versteifung schließen lässt. Gleichzeitig kann man erkennen, dass der plastische Bereich in seiner Breite abnimmt und in der Höhe ansteigt, bis es schließlich, bei Füllstoffgehalten über 4 m%, nahezu einem vollständig zunehmenden Verlauf der Steigung weicht.

Damit zeigen die Ergebnisse der Reißdehnungsmessungen übereinstimmend qualitativ das für gefüllte Elastomere erwartete Verhalten. Dabei ist die zunehmende Härte Ausdruck des zunehmenden Elastizitätsmoduls, wie auch die entsprechenden Auftragungen im Folgenden deutlich machen werden. Dies ist typisch für den Einfluss von harten Füllstoffen.^[93-94] Die verminderte maximale Dehnung und der kleiner werdende Bereich der elastisch-plastischen Verformung sind Effekte die auf eine zunehmende Sprödhheit des Komposits hinweisen, was den gleichen Hintergrund hat.^[95]

4.2.2.1 Spannungs-Dehnungsmessung

Aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven wurden die Elastizitätsmoduln bei kleinen Dehnungen ermittelt. Gemäß Gleichung (59) ist der Elastizitätsmodul Y im linear elastischen Bereich definiert als die Steigung des Verlaufs der uniaxialen Spannung σ gegen die uniaxiale Dehnung s . In vielen Fällen kann dieser Wert als konstant angenommen werden. Für große Dehnung ist das Verhalten der meisten Materialien allerdings nichtlinear.

$$Y = \frac{\partial \sigma}{\partial s} \quad (59)$$

Für kleine Dehnungen lässt sich Y nun mittels linearer Anpassung aus der Steigung der gemessenen Spannungs-Dehnungs-Kurven ermitteln. Abbildung 4-7 zeigt drei Komposite im Vergleich.

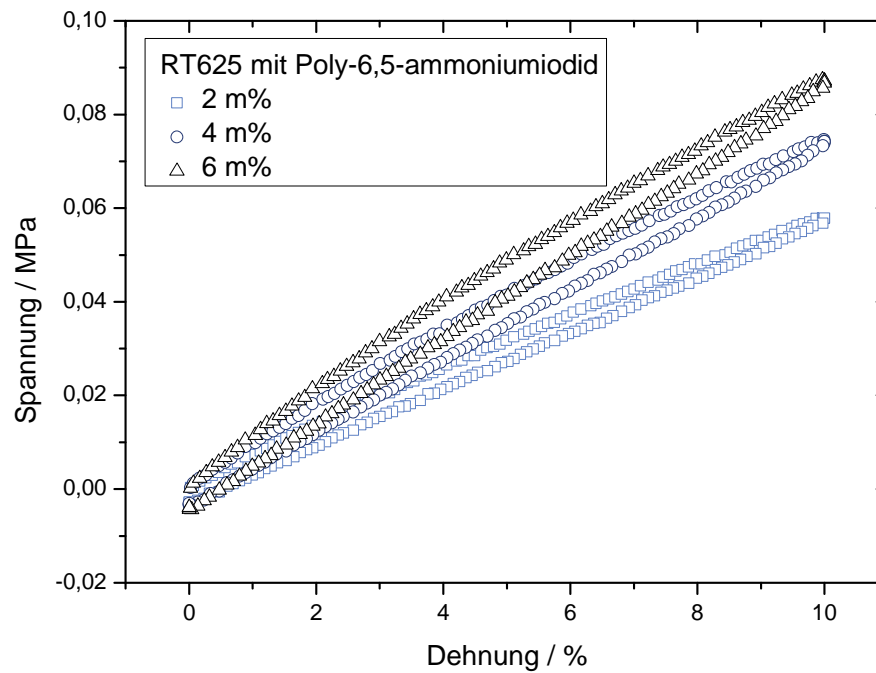


Abbildung 4-7 Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven von Kompositen unterschiedlicher Füllstoffgehalte, jeweils bei 50 % rF konditioniert.

Man erkennt, dass sich die Beobachtungen aus den Reißdehnungsexperimenten bestätigen und der Anstieg der Kurven mit zunehmendem Füllstoffgehalt steiler wird. Zusätzlich ist eine kleine Zunahme der Hysterese zu beobachten, was auf einen höheren viskosen Beitrag hinweist.

Zur quantitativen Bestimmung des Elastizitätsmoduls wurden die Daten im Bereich von 0 - 1,5% Dehnung linear angepasst. In Abbildung 4-8 ist eine Anpassung exemplarisch dargestellt.

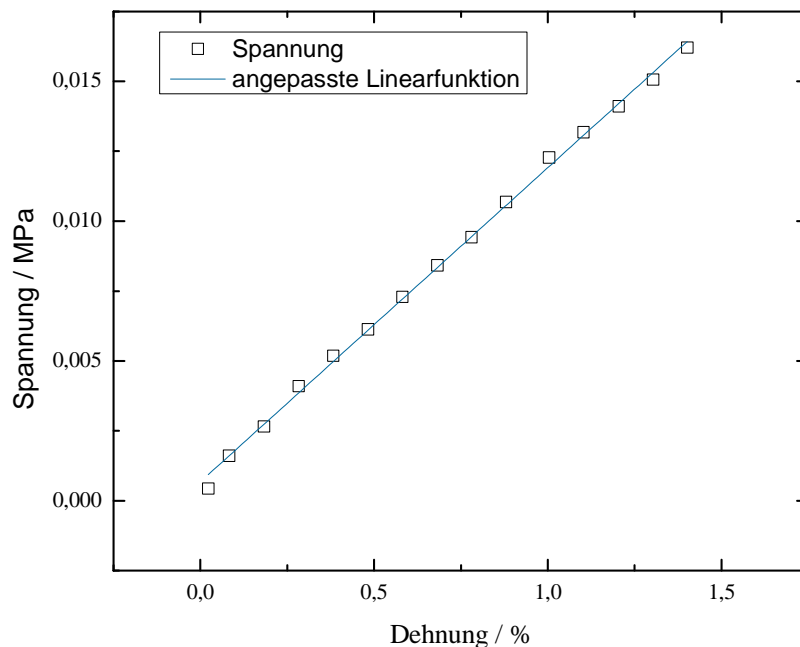


Abbildung 4-8 Exemplarische Spannung-Dehnungskurve mit angepasster linearer Funktion zur Elastizitätsmodulbestimmung an einer Kompositprobe mit 6 m%

Es lässt sich gut erkennen, dass die Annahme der Linearität für kleine Dehnungen noch gut erfüllt ist. Mit zunehmender Füllstoffkonzentration kommt es wie erwartet zu einem Anstieg des Elastizitätsmoduls.

Tabelle 2 Elastizitätsmoduln für RT625 mit verschiedenen Füllgraden im Vergleich. Die Abweichung gibt den Fehler der linearen Anpassung wieder.

γ / MPa	RT625	2 m%	4 m%	6 m%
aus Reißdehnungs-Kurve	$0,64 \pm 0,005$	$0,82 \pm 0,021$	$0,95 \pm 0,030$	$1,18 \pm 0,021$
aus Spannung-Dehnungs-Kurve	$0,65 \pm 0,002$	$0,80 \pm 0,051$	$0,92 \pm 0,070$	$1,03 \pm 0,021$

Tabelle 2 zeigt die erhaltenen Werte der Komposite im Vergleich zu den Daten des Matrixpolymers, die Fehler geben dabei die Abweichung der linearen Anpassung wieder. Aus dem Fehler ist ersichtlich, dass die Annahme der Linearität über den ausgewerteten Messbereich gegeben war. Für den absoluten Fehler ist der Einfluss von experimentellen Parametern zwischen den unterschiedlichen Messaufbauten auf die Abweichungen gegenüber den variierenden Materialeigenschaften zwischen unterschiedlichen Proben und Ansätzen als maßgeblich zu bewerten. Betrachtet

man den Verlauf der Modulwerte als Funktion des Füllstoffgehalts, liegt der Elastizitätsmodul bei einem Füllstoffgehalt von 6 m% bei etwa 1,2 MPa, was nahezu einer Verdopplung des Wertes der Matrix entspricht. Der Einfluss des Füllstoffs ist dabei um ein Vielfaches stärker als nach gängigen Theorien zu erwarten.^[92] In Abbildung 4-9 sind die ermittelten Elastizitätsmoduln aller quasi-statischen Messungen gegen die Füllstoffkonzentration aufgetragen. Versucht man das beobachtete Verhalten quantitativ zu beschreiben, versagen die klassischen Ansätze (VOIGT, EINSTEIN, GUTH-GOLD). Vermutlich lässt sich dies durch die diesen Modellen zu Grunde liegende Annahme von sphärischen Partikeln begründen, die in der Realität unzutreffend ist, wie sich aus den bildgebenden Verfahren in Abschnitt 4.2.1 ergibt.

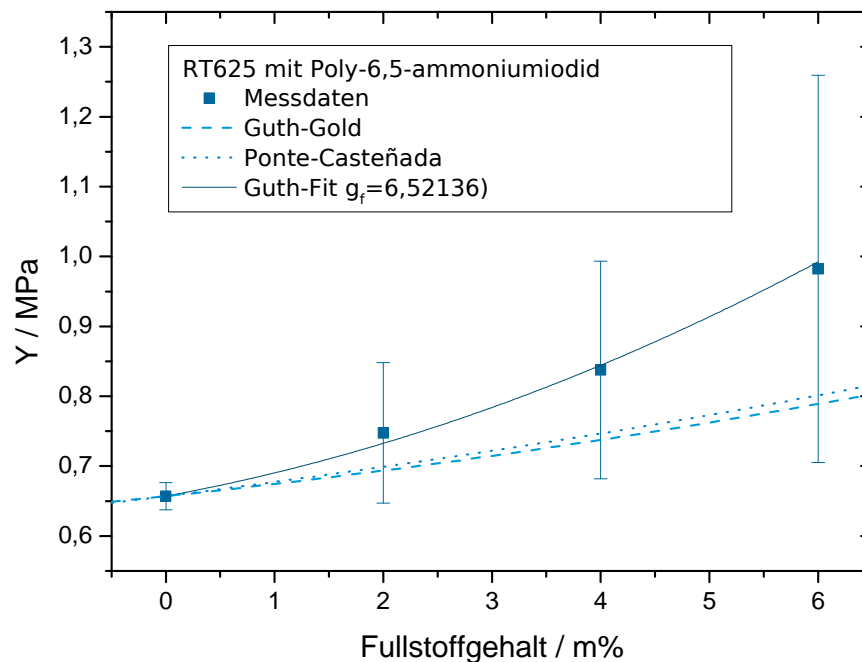


Abbildung 4-9 Verlauf der gemittelten Elastizitätsmoduln von RT625-6,5-Ionen-Kompositen als Funktion der Füllstoffkonzentration. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

Berücksichtigt man hingegen einen Geometriefaktor ein, der das Aspektverhältnis berücksichtigt, wie beim Modell von Guth,^[94] lässt sich das Verhalten der Komposite gut mit der Annahme eines Füllstoffs mit hohem Aspektverhältnis von etwa 7 : 1 beschreiben ($g_f = 6,52$). In Verbindung mit den Ergebnissen aus den in Abschnitt 4.2.1 diskutierten morphologischen Untersuchungen, ist jedoch eher von einem deutlich geringeren Aspektverhältnis, unterhalb von etwa 3:1 auszugehen.

Insgesamt liegen die erhaltenen Daten allerdings in den Grenzen der Beschreibung nach HASHIN-SHTRIKMAN, in deren Modell keine Informationen über die Geometrie oder das Verhalten der Füllstoffe eingeht.

Zusammenfassend lässt sich das entstandene, relativ komplex strukturierte Komposit, nicht zufriedenstellend durch einfache mechanische Modelle beschreiben. Einer der naheliegenden Gründe dafür ist die Morphologie der Füllstoffe. Während die Modelle jeweils von gleich großen Partikeln ausgehen, ist die Größenverteilung des Füllstoffes in der Matrix, wie in Abschnitt 4.2.1 gezeigt, eher mit einer Lorentz-Verteilungsfunktion zu beschreiben. Ein entscheidender Faktor ist hierbei auch die Vernetzungsdichte, die mit zunehmendem Füllgrad abnimmt, bis die Materialien kein Elastomer mehr bilden, wie es bei höher gefüllten Kompositen zu beobachten ist. Hinzu kommt, dass auch die Kettenlänge des Polymerenfüllstoffs einer Verteilung unterliegt. Der lokal wirksame Elastizitätsmodul, sowohl der Matrix wie auch der Partikel, unterliegt also einer Verteilung. Moderne Beschreibungen der Elastomerenhärtung durch Füllstoffe gehen von einer Erhöhung der Glas temperatur in einem Bereich direkt um den Füllstoffpartikel aus oder begründen die Erhärtung mit einem so zusammengefügt en mechanischen wirksamen Füllstoffnetzwerk.^[96] Für die hier beschriebenen Systeme kommen diese Modelle jedoch nicht zur Anwendung, da sich die Systeme noch deutlich unterhalb einer denkbaren mechanischen Perkolationsschwelle bewegen sollten. Unter der Annahme der Kopplung von mechanischer und elektrischer Perkolationsschwelle bestätigen das die dielektrischen Untersuchungen in Abschnitt 4.2.3.2.^[97]

Speziell im Anwendungsbereich der Aktorik kommt der Dehnungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls besondere Bedeutung zu, da die Elastomerfolien in DEA häufig mit einer statischen Vordehnung beaufschlagt werden. Aus den in Abbildung 8-2 gezeigten Spannungs-Dehnungs-Messungen wurde nach Gleichung (59) der Elastizitätsmodul ermittelt und in Abbildung 4-10 als Funktion der Dehnung aufgetragen.

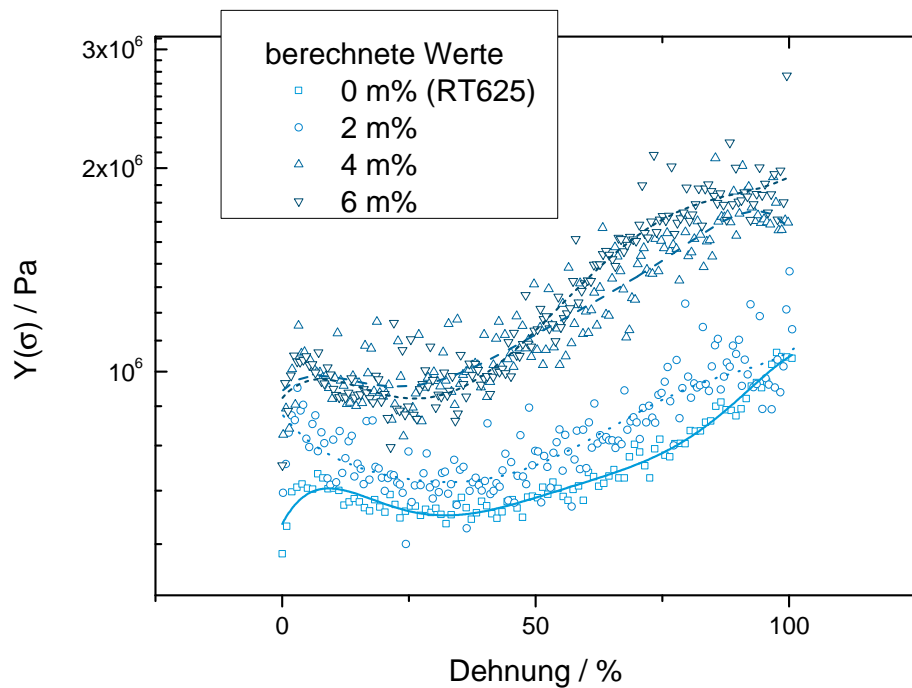


Abbildung 4-10 Elastizitätsmodul als Funktion der Dehnung. Die berechneten Werte stellen die erste Ableitung der aus den Reißdehnungsexperimenten gewonnenen Spannungs-Dehnungskurven dar. Die Linien stellen angepasste Polynome zur Veranschaulichung dar.

Man sieht, dass der Elastizitätsmodul für Dehnungen bis etwa 50 % im Rahmen der systematischen Fehler, je nach Füllstoffgehalt, bei 0,6 - 1,1 MPa liegt und sich bis etwa 45 % Dehnung leicht um etwa 0,1 - 0,3 MPa verringert. Bei zunehmender Auslenkung steigt der Modul dann kontinuierlich an, wobei die Entwicklung bis zum Materialversagen abflacht (siehe Anhang Abbildung 8-2). Für alle Proben liegt das Minimum des Elastizitätsmoduls bei etwa 25 % uniaxialer Dehnung. Der Füllstoff hat somit keinen merklichen Einfluss auf das dehnungsabhängige Verhalten.

Im Zusammenhang mit der Eignung als Aktormaterial bedeutet dies, dass auch bei deutlicher, evtl. biaxialer, Vordehnung kein starker Anstieg des Elastizitätsmodul zu befürchten ist, der erheblichen Einfluss auf das elektromechanische Verhalten hätte. Das Gegenteil ist der Fall: für nicht zu große Vordehnungen verringert sich der Elastizitätsmodul, was sich positiv auf das Aktorverhalten auswirkt.

4.2.2.2 Dynamisch-mechanische thermische Analyse

Um die Frequenzabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften zu erfassen, wurden die Materialien in der dynamisch-mechanischen

thermischen Analyse (DMTA) untersucht. In Abbildung 4-11 ist zunächst der Verlauf des Realteils des Elastizitätsmoduls von RT625 bei unterschiedlichen Frequenzen der Anregung gegen die Temperatur aufgetragen. Man erkennt deutlich zwei Übergänge bei etwa -115 °C bzw. -35 °C. Man sieht in beiden Fällen ein Erweichen des Materials um etwa eine bzw. zwei bis drei Größenordnungen. Dabei handelt es sich bei erstem um den Glasübergang, bei zweitem um den Schmelzpunkt, was sich auch aus den zugehörigen Verläufen des Verlustfaktors $\tan(\delta)$ ergibt, der in Abbildung 4-12 zu sehen ist.

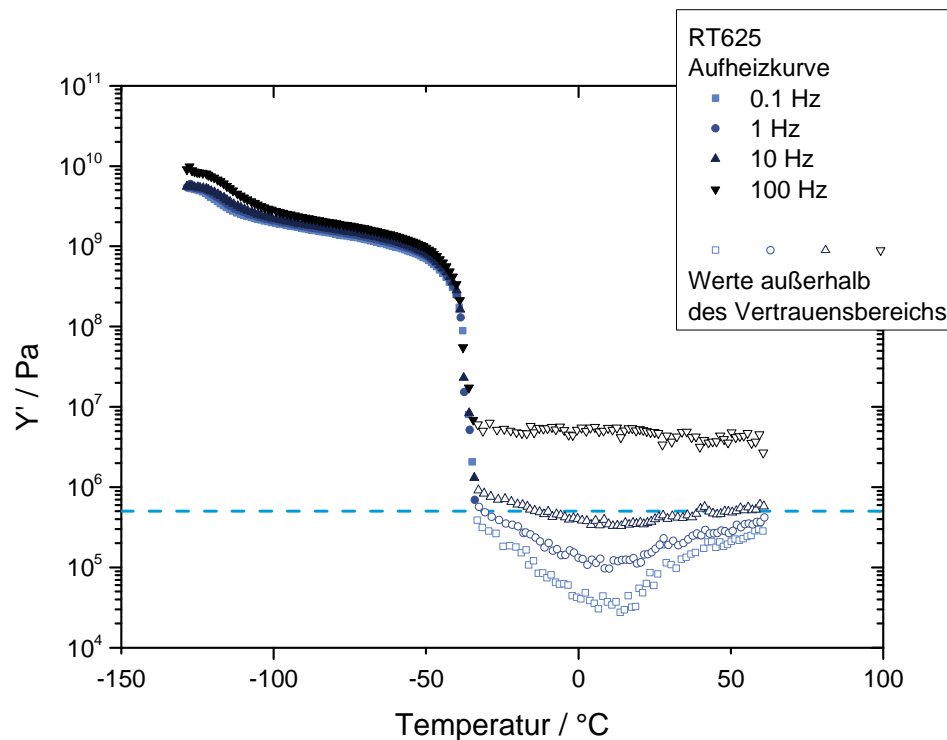


Abbildung 4-11 Elastizitätsmodul von RT625 aus DMTA-Messung. Die gestrichelte Linie markiert die untere Auflösungsgrenze des Kraftaufnehmers.

Bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts ist das Material mit einem annähernd frequenzunabhängigen Elastizitätsmodul von über 1 GPa für Aktoranwendungen um ein Vielfaches zu hart. Allerdings liegt der Schmelzpunkt deutlich unterhalb der Raumtemperatur, sodass dies für die meisten Anwendungen keine Einschränkungen bedeutet. Dieser Verlauf ist für Silikonelastomere typisch.^[51]

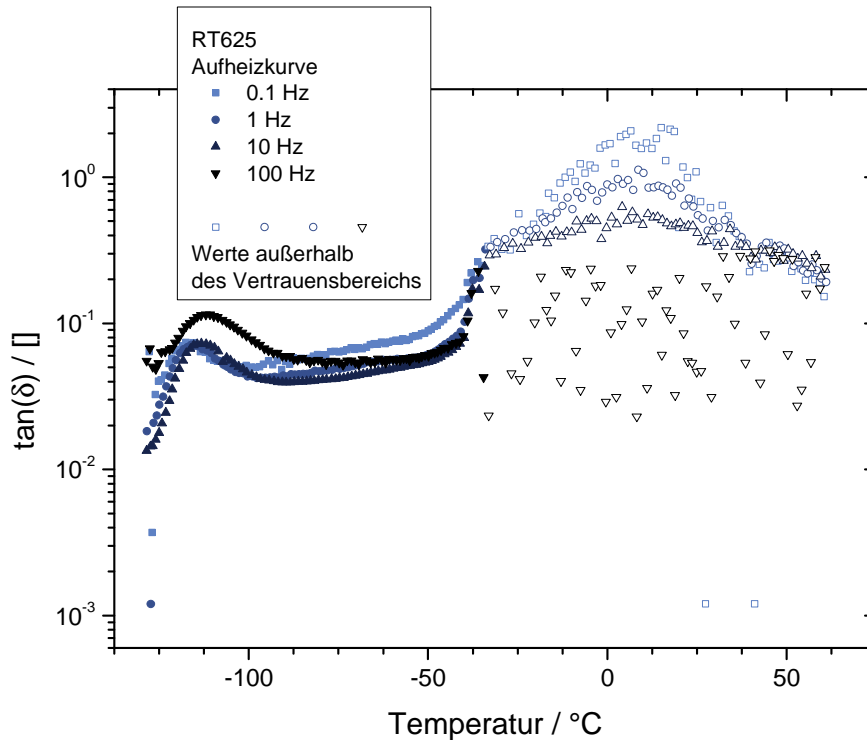


Abbildung 4-12 Verlustfaktor des Elastizitätsmoduls von RT625

In Abbildung 4-12 sind die ermittelten Werte für den Verlustfaktor $\tan(\delta)$ gezeigt. Wie erwähnt zeigt sich hier, dass es sich bei dem Übergang bei -115 °C um einen Glasübergang handelt, was aus dem typischen Kurvenverlauf hervorgeht, der einer Debye-Relaxation ähnelt. Genauso spricht der steile Anstieg von $\tan(\delta)$ bei -35 °C für einen Schmelzpunkt.

Im Temperaturbereich oberhalb des Schmelzpunktes zeigen die Messwerte für γ' bei Frequenzen von $0,1 - 10\text{ Hz}$ einen zunächst fallenden Verlauf, der mit zunehmender Temperatur flacher wird und schließlich wieder ansteigt. Dieses Verhalten ist unphysikalisch und resultiert daraus, dass die Messwerte in einem breiten Schmelzbereich die untere Messgrenze des Kraftaufnehmers unterschreiten. Die Werte im Gummiplateau des Materials lassen sich folglich in dieser Versuchsgestaltung nicht ermitteln. Einzig der leichte Anstieg bei Temperaturen oberhalb von etwa 25 °C ließe sich als klassische Entropieelastizität erklären, ist allerdings zu gering um signifikant zu sein.

Die Frequenzabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften hat einen entscheidenden Einfluss auf das spätere Aktorverhalten. Zwar ist auch schon für den Glasübergang eine kleine Verschiebung des Übergangs hin zu höheren Temperaturen zu erkennen, was für diesen Übergang typisch ist, für die

Betrachtung als Aktormaterial ist diese allerdings irrelevant. Oberhalb der Glas- und der Schmelztemperatur sollten sich die Elastomere im Zustand der Gummielastizität befinden und es sind für nicht zu große Auslenkungen somit keine relevante Frequenzabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften zu erwarten. Aufgrund der Messauflösung des Kraftaufnehmers waren diese Werte allerdings im temperaturabhängigen Zugversuch nicht zugänglich. Um die Frequenzabhängigkeit des Elastizitätsmoduls und einen evtl. Füllstoffeinfluss auf diese zu bestimmen, wurden deshalb weitere Versuche durchgeführt. In der folgenden Abbildung 4-13 sind die erhaltenen Daten im Vergleich dargestellt.

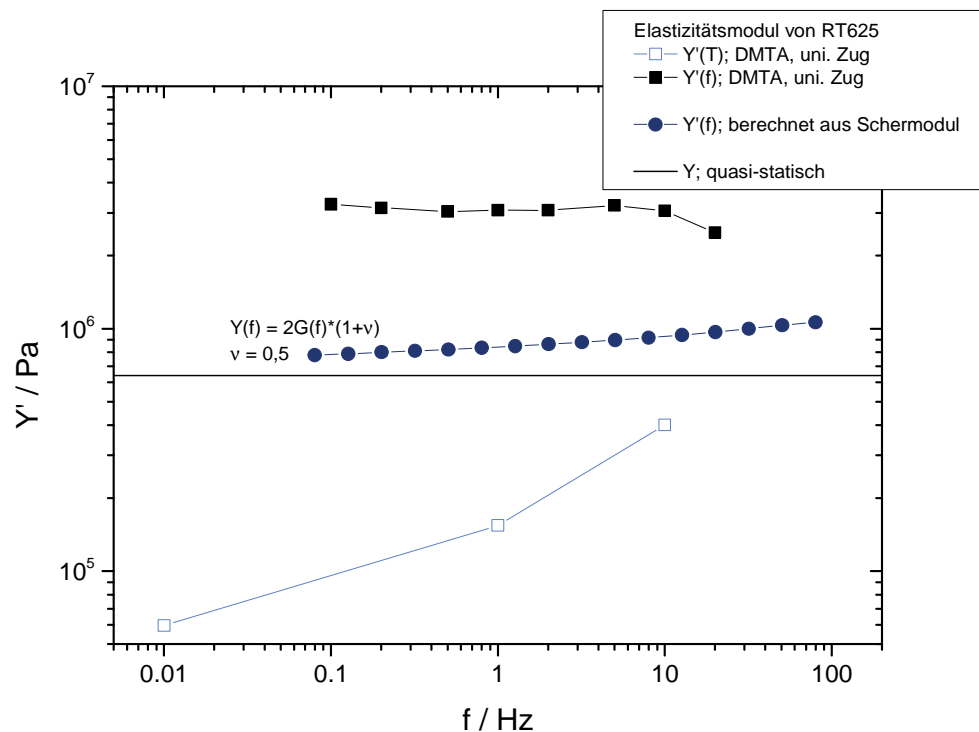


Abbildung 4-13 Elastizitätsmodul bei unterschiedlichen Frequenzen. Die schwarze Linie stellt den Wert aus den Spannungs-Dehnungs-Experimenten dar. Die runden Symbole stellen berechnete Werte für $Y'(f)$ aus frequenzabhängigen Schermodulmessungen dar, die eckigen Symbole beschreiben Daten aus den dynamischen Zugversuchen. Die offenen Symbole sind außerhalb des Vertrauensbereichs und sind zu niedrig, um glaubhaft zu sein.

Dabei werden Daten aus temperaturabhängigen Messungen des E-Moduls bei drei diskreten Frequenzen \square und frequenzabhängige Messungen bei Raumtemperatur \blacksquare , jeweils im Zugversuch an Folien, mit frequenzabhängigen Messungen des Schubmoduls im Torsionsversuch an flachen Zylindern \bullet verglichen. Man erkennt, dass die Werte aus den frequenzabhängigen Messungen und den quasi-statischen Experimenten — maximal um einen Faktor zwei

voneinander abweichen. Eine solche Differenz ist durch die unterschiedliche Probengeometrie und unterschiedliche Meßmodi durchaus zu erwarten. Gerade die Messungen an dünnen Filmen unterliegen einem verhältnismäßig großen Fehler, der durch Einspannung und Probengeometrie als solche zustande kommt. Die Schwierigkeiten durch die Probengeometrie begründen sich durch das Verhältnis der Filmdicke zu Breite und Länge, die beide um ein Vielfaches größer sind. Entscheidend ist allerdings in diesem Zusammenhang, dass keine der Messungen eine ausgeprägte Frequenzabhängigkeit zeigt und die Daten innerhalb der erwarteten Größenordnung von ~ 1 MPa liegen. Für RT625, als unmodifiziertes Elastomer, lässt sich also sagen, dass es im Bereich von etwa -30 °C bis 60 °C keine relevante Temperatur- oder Frequenzabhängigkeit aufweist.

Dieses Verhalten verändert sich in seinem qualitativen Verlauf durch den zunehmenden Füllstoffgehalt zunächst nicht. In Abbildung 4-14 ist beispielhaft der Verlauf des Elastizitätsmoduls einer Probe mit 2 m% 6,5-Ionen gegen die Temperatur bei drei unterschiedlichen Frequenzen gezeigt.

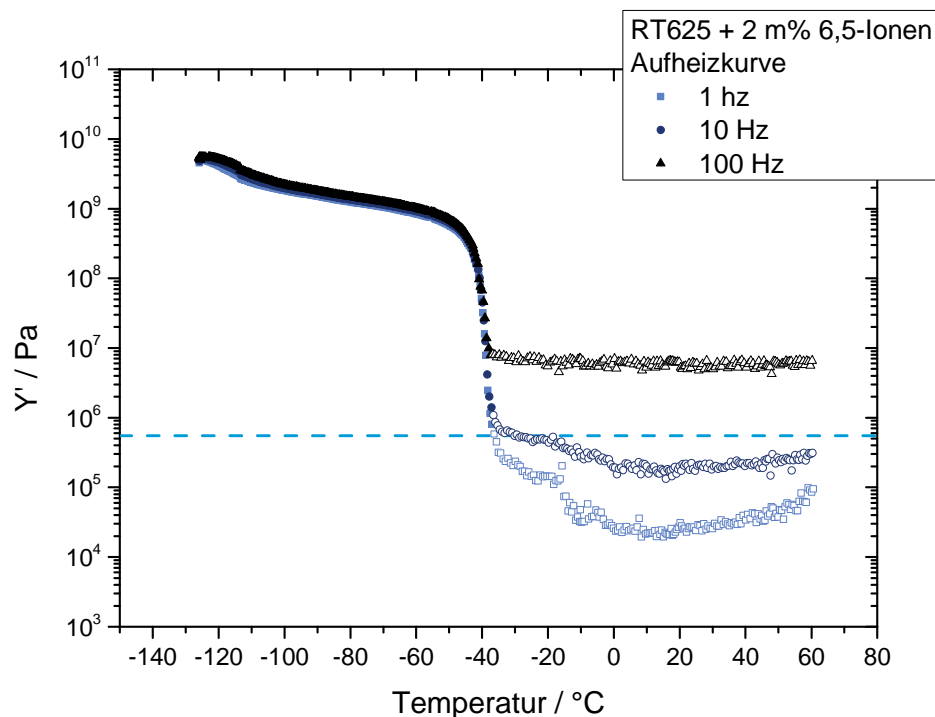


Abbildung 4-14 Elastizitätsmodul einer Kompositprobe mit 2m%

Wie schon für die Ergebnisse des ungefüllten Matrixpolymers erkennt man auch hier zunächst den Glaspunkt bei etwa -115 °C, dann ein leicht abfallendes Plateau bei

etwa 1 GPa, gefolgt von dem Schmelzpunkt bei etwa -35 °C. Der abfallende Verlauf nach dem Schmelzpunkt und die starke Frequenzabhängigkeit sind dem mangelnden Auflösungsvermögen des Messaufbaus geschuldet. Auch der Verlauf des Verlustfaktors, dargestellt in Abbildung 4-15, zeigt keine deutlichen Abweichungen zum gefüllten System. Man erkennt wieder den typischen Verlauf am Glasübergang, der mit zunehmender Frequenz leicht zu höheren Temperaturen verschoben ist, sowie das steile Ansteigen des Verlustfaktors am Schmelzpunkt. Zwar sind auch hier die erhaltenen Messwerte nach dem Schmelzpunkt quantitativ nicht auszuwerten, ein deutlich anderes Verhalten als für das reine Matrixmaterial ist jedoch nicht zu erwarten, da die quasistatisch gefundene Erhöhung des E-Moduls nicht ausreichend war, um die untere Messgrenze des Instruments zu überschreiten.

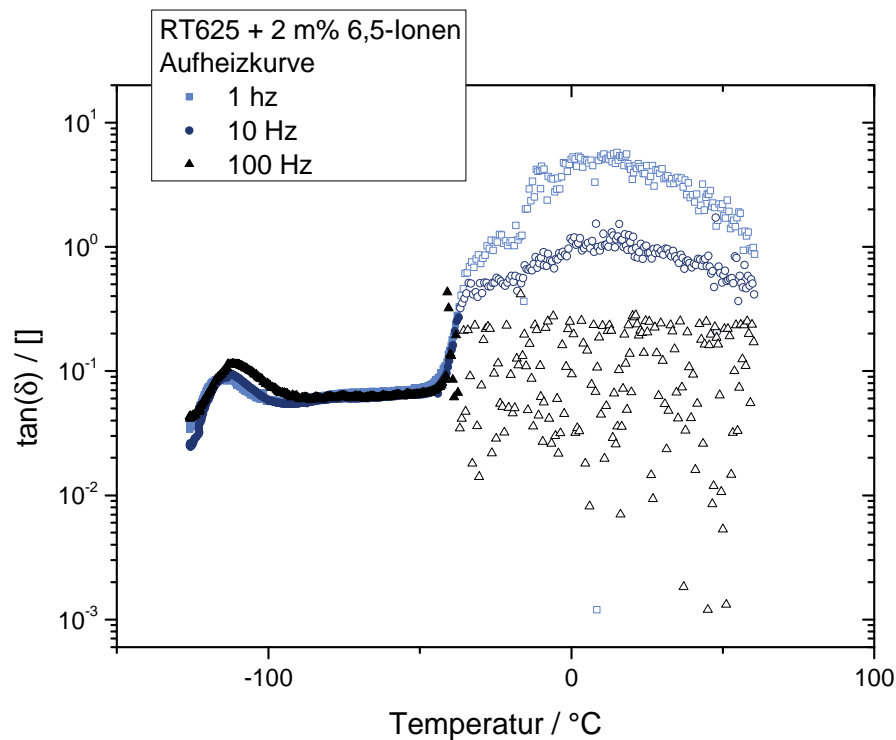


Abbildung 4-15 Verlustmodul einer Kompositprobe

Bei den bisher gezeigten Kurven handelt es sich jeweils um die Aufheizmessungen nach definiertem Abkühlen auf -130 °C. Betrachtet man Abkühlkurven, wie in Abbildung 4-14 gezeigt, erkennt man zum einen die zu erwartende Wegabhängigkeit des Glaspunkts und des Schmelzpunkts bzw. Kristallisationspunkts, zum anderen, dass der Kurvenverlauf bis zum Kristallisationspunkt für die aufgetragenen Frequenzen im Rahmen der Messungenauigkeiten gleich ist. So liegt der Kristallisationspunkt bei etwa -60 °C

und Glasübergang erst bei etwa -120 °C. Man erkennt auch, dass der Übergang der Kristallisation steiler verläuft als der des Schmelzens. Der Hintergrund für dieses Verhalten ist bekanntermaßen das Eintreten von metastabilen Zuständen und der kinetische Verlauf der Kristallisation.^[98]

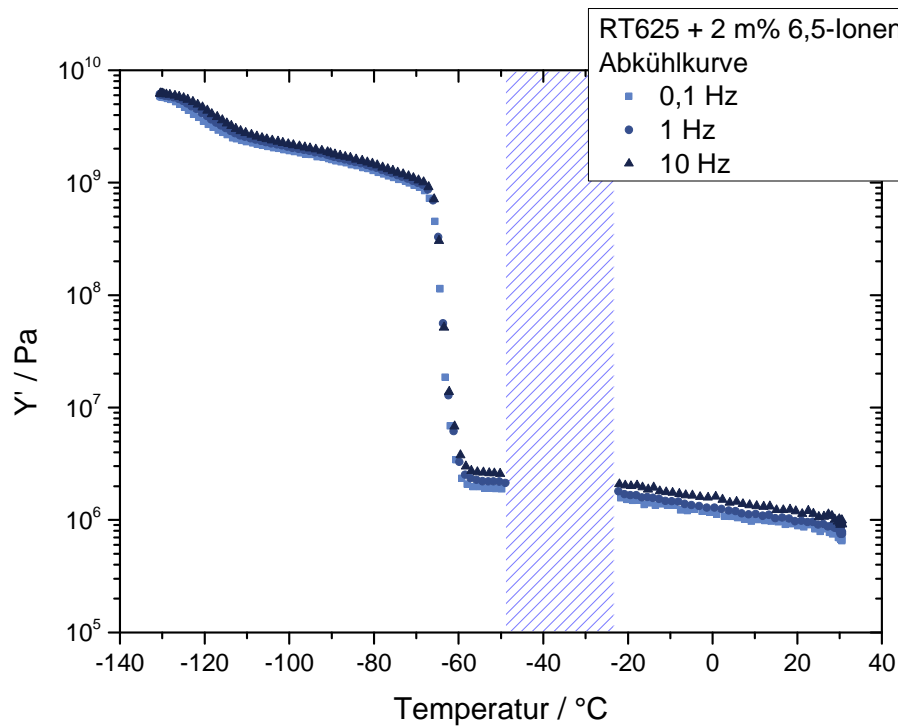


Abbildung 4-16 Elastizitätsmodul einer Kompositprobe mit 2 m% Füllstoff. Gezeigt ist die Abkühlkurve von Raumtemperatur bis -130 °C. Die Werte im schraffierten Bereich sind aufgrund von Messartefakten kompromittiert und wurden entfernt.

Für die dynamischen mechanischen Eigenschaften kann durch den Füllstoff also keine Veränderung ausgemacht werden. Vom qualitativen Verlauf decken sich die Ergebnisse mit den ungefüllten Proben, was die Erwartungen erfüllt. Tendenziell sind die erhaltenen Moduln etwas größer und bewegen sich im Bereich von etwa 1 MPa. Im Bereich der Raumtemperatur, bei einer Frequenz von 1 Hz, lassen sich die Werte bestimmen und sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Allerdings liegen auch diese Daten dicht an der Auflösungsgrenze des Geräts, sodass sie quantitativ nur als grobe Orientierung dienen können.

Tabelle 3 Elastizitätsmoduln von RT625 und Kompositen mit unterschiedlichem Anteil an 6,5-Ionen bei ~25 °C im Vergleich.

Y / MPa	RT625	2 m%	4 m%	6 m%
Dynamisch (1 Hz)	0,62	0,96	-	2,38
Statisch	0,66	0,75	0,84	0,98

Der Grund für die starken Abweichungen ist in den Einspanneffekten zu suchen. Durch die schmale Messgeometrie ist ihr Einfluss bei den relativ dünnen Proben stärker, da die Querschnittfläche klein gegenüber der Länge ist, was sich negativ auf den sog. Formfaktor auswirkt (siehe dazu Abschnitt 6.2.4). Zusätzliche Schwierigkeiten entstehen durch den weiten Temperaturbereich innerhalb dessen der Versuch durchgeführt wird. Während des Abkühlens entstehen in der Probe sowie den Messwerkzeugen mechanische Spannungen, die nur zu einem gewissen Grad durch nachregeln ausgeglichen werden können. Außerdem kondensiert Luftfeuchtigkeit über die Messdauer ein und gefriert innerhalb der Messkammer, was dazu beiträgt, dass die Filme durch die thermische Belastung zusätzlichen Verspannungen ausgesetzt ist. Zusammen erklären diese Effekte die Abweichungen hinreichend. Aufgrund der hohen Streuung der dynamisch ermittelten Messwerte, werden im Folgenden die Werte aus quasi-statischen Experimenten herangezogen. Da sie in der identischen Geometrie zu den elektromechanischen Messungen erhoben wurden, geben sie diese Beanspruchung ohnehin am besten wieder.

Fasst man die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen zusammen, lässt sich sagen, dass es zu einer Versteifung der Silikonmatrix durch den Füllstoff um etwa einen Faktor zwei für den untersuchten Konzentrationsbereich kommt. Dieser Einfluss ist deutlich größer als ihn die klassischen Modelle vorhersagen. Gleichzeitig sind die Komposite spröder und die Hysterese nimmt zu, was zu erwarten war. Aus den quasi-statischen Experimenten tritt qualitativ das erwartete Ergebnis durch den Füllstoffeinfluss ein, quantitativ ist das Maß der Versteifung überraschend. Aus den weiteren Analysen der quasi-statischen Messungen konnte die Dehnungsabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften ermittelt werden. Dabei tritt zunächst eine Erweichung und bei zunehmender Dehnung ein Ansteigen des Elastizitätsmoduls auf, die Änderungen sind jedoch verhältnismäßig gering und spiegeln das typische Elastomerenverhalten unter Spannung wieder.^[93] Daraus lässt sich für die Anwendung ableiten, dass eine Vorspannung entsprechend bis etwa 50% uniaxialer Dehnung von Vorteil für die elektromechanischen

Eigenschaften ist und bis etwa 75% uniaxialer Vorspannung ist kein negativer Einfluss auf das elektromechanische Verhalten zu erwarten. Das Optimum der Vordehnung liegt bei ~25% uniaxialer Dehnung, da der Verlauf des Elastizitätsmoduls, bezogen auf die Dehnung, dort ein Minimum aufweist. Die dynamisch-mechanischen Messungen gestalteten sich aufgrund der Filmgeometrie und der Kristallisationsneigung als äußerst schwierig. Obwohl die Spannungs-Dehnungs-Experimente eine kleine Zunahme der mechanischen Hysterese zeigten, war der Einfluss nicht stark genug, um im Rahmen der Messgenauigkeit zu einem signifikant veränderten Verlustfaktor $\tan(\delta)$ oder Verlustmodul γ'' zu führen. Insofern kann im Rahmen der realisierten Dehnungen und Füllgrade kein deutlicher Einfluss des Füllstoffs auf das frequenzabhängige mechanische Verhalten festgestellt werden. Das Verhalten zeigt qualitative sich allerdings auch in den dynamischen Messungen. Mit zunehmendem Füllgrad nimmt auch hier der ermittelte Elastizitätsmodul zu.

4.2.3 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Neben den mechanischen Eigenschaften sind die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften wichtige Einflussfaktoren auf das elektromechanische Verhalten. Relevant ist dabei zum einen die Durchbruchfeldstärke bzw. Durchbruchsspannung, da sie eine maximale elektrische Belastungsgrenze der späteren Aktorschicht beschreibt. Als zweite Größe hat die Permittivität, die sich aus der dielektrischen Charakterisierung erheben lässt, proportional Einfluss auf den elektromechanischen Koeffizienten κ .

4.2.3.1 Durchbruchsspannung

Wie sich aus Abschnitt 2.2.3 ergibt, ist die Durchbruchfeldstärke als Materialparameter entscheidend. Direkt ist diese Größe nicht zugänglich, sie lässt sich jedoch aus Messungen der Durchbruchspannung bei bekannter Probengeometrie abschätzen. In Abbildung 4-17 sind die gemessenen Durchbruchspannungen gezeigt.

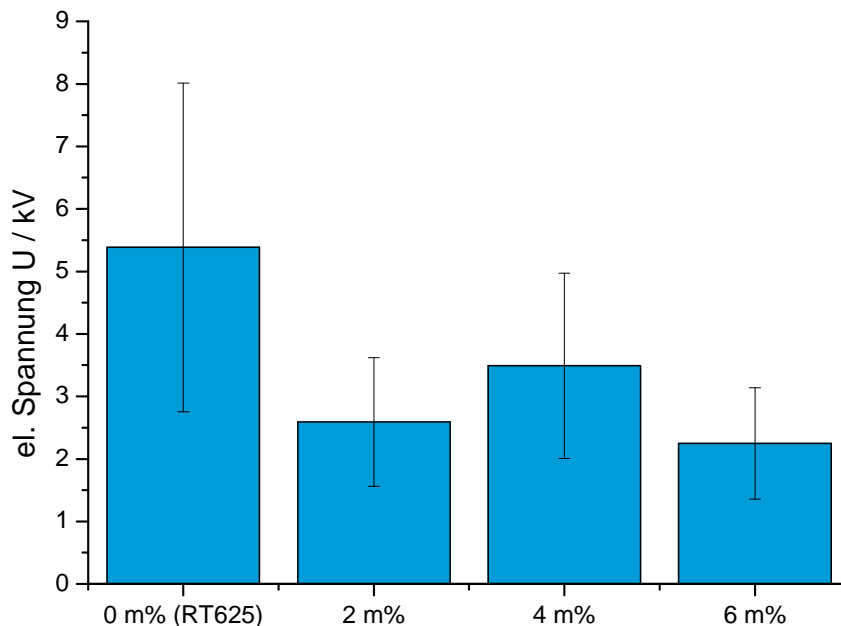


Abbildung 4-17 Durchbruchsspannung aus Messungen an 100 μm dicken Elastomerfilmen

Die Durchbruchsspannung verringert sich mit zunehmendem Füllstoffgehalt. Die gefüllten Proben weisen, bei gleicher Probengeometrie, nur etwa die halbe Durchbruchsspannung auf. Unter der Näherung konstanter Dicke und

Vernachlässigung von Einflüssen der elektrischen Flussdichte D lässt sich aus diesen Werten für reines RT625 eine Durchbruchfeldstärke von im Mittel 55 MV/m, für die Komposite Werte zwischen 25 MV/m und 35 MV/m ermitteln. Unterschiedliche Proben eines Materials unterliegen im Versuch jedoch relativ starken Abweichungen, so wurden für RT625 Werte von bis zu 80 MV/m erhalten. Dies und die Tatsache, dass für zunehmenden Füllstoffgehalt, entgegen der Beobachtung, zumindest für kleine Füllgrade, aufgrund der mechanischen Härtung, ein Zunehmen der Durchbruchfeldstärke zu erwarten ist,^[99] legen nahe, dass die hier dargestellten Ergebnisse maßgeblich auf makroskopische Defekte, Verunreinigungen und Inhomogenitäten hinweisen, als tatsächlich die quantitative Veränderung der Durchbruchfeldstärke durch den Füllstoffeinfluss zu beschreiben.

Bei den Experimenten zeigt sich ebenfalls, dass an den Kompositen zu einem gewissen Teil (ca. ein Drittel der Proben) während der Messung der Durchbruchsspannung ein Stromfluss gemessen wurde, der jedoch unterhalb des Schwellenwertes für den Abbruch des Tests lag. Eine ungleichmäßige Verteilung der Füllstoffe im Matrixmaterial führt zur Entstehung von leitfähigen Pfaden, welche als Gleichstromleitfähigkeit messbar werden und Versagensmechanismen begünstigt, die mit der freien Weglänge der Ladungsträger verknüpft sind.^[100] Dies erklärt quantitativ den unerwarteten Verlauf der Messwerte, besonders für Systeme mit niedrigem Füllgrad und schlechter Dispergierung.

Die erhaltenen Werte liegen zwar unter dem, durch die in Abschnitt 2.2.4.5 diskutierte elektromechanische Instabilität bedingten, theoretischen Maximum von etwa 100 MV/m, mit Blick auf die anwendungsorientierte Zielsetzung von Betriebsspannungen außerhalb des Hochspannungsbereichs zeigen insgesamt aber alle gemessenen Materialien eine auf reale Aktoranwendungen bezogen ausreichend hohe Durchbruchfeldstärke.^[101]

4.2.3.2 Dielektrische Eigenschaften

Zur Analyse der dielektrischen Eigenschaften werden zunächst im Vergleich mit dem Matrixmaterial die Ergebnisse der unterschiedlich stark gefüllten Komposite allgemein beschrieben, um dann die Daten einzelner Füllgrade im Detail zu diskutieren.

In Abbildung 4-18 sind die Realteile der Permittivität der Komposite und der Polydimethylsiloxanmatrix als Funktion der Frequenz gezeigt. Alle Komposite zeigen einen deutlichen Zuwachs des Realteils der Permittivität mit zunehmendem Füllgrad. Das Komposit mit 8 m% Poly-6,5-ammoniumiodid weist bei 10 Hz einen Plateauwert von $\varepsilon' = 3,8$ auf, was einer Steigerung von 36% gegenüber dem Matrixpolymer entspricht. Bei Frequenzen über 10^2 Hz tritt eine Relaxation auf, die sich mit zunehmendem Füllgrad zu höheren Frequenzen verschiebt. Gleichzeitig nimmt die Relaxationsstärke zu. Bei den Proben mit 8 m% ist bei niedriger Frequenz ($<10^{-1}$ Hz) noch ein weiterer Anstieg zu beobachten, der vermutlich auf Elektrodenpolarisation beruht.^[90]

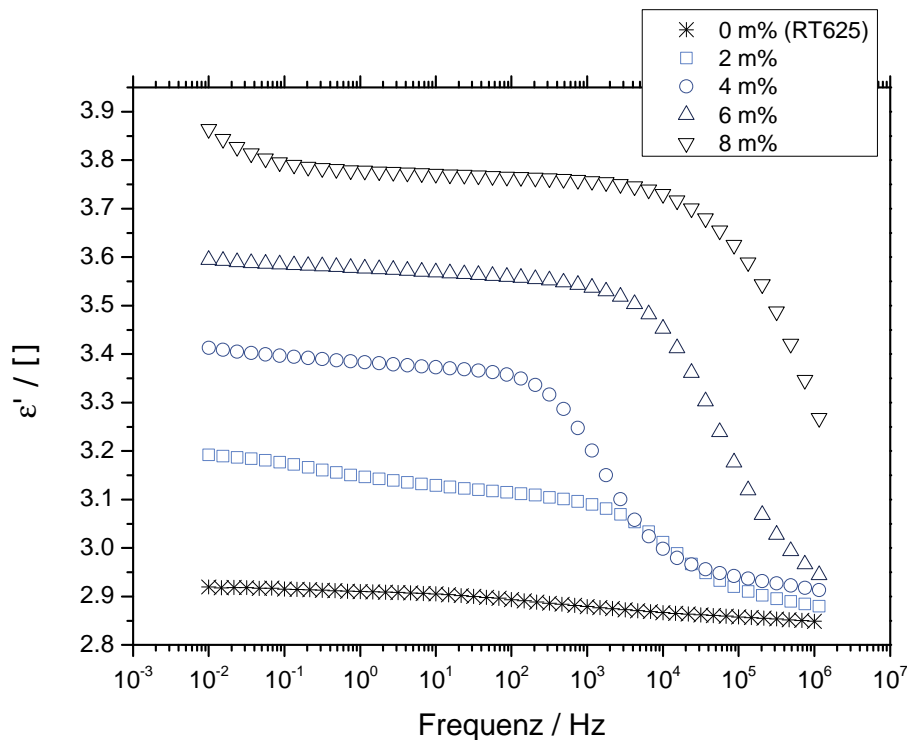


Abbildung 4-18 Realteil der Permittivität in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration, gemessen unter definierter Atmosphäre.

Das Frequenzspektrum von RT625 zeigt dagegen nur eine sehr schwache Relaxation, bei der es sich wahrscheinlich um eine Polymerrelaxation handelt. Die

Übergänge, die bei den Kompositen zu erkennen sind, sind demgegenüber um ein Vielfaches stärker ausgeprägt. Aufgrund des geringen Füllgrads kann es sich dabei jedoch nicht um eine zusätzliche Polymerrelaxation des Ionens handeln, zumal diese im Spektrum des reinen Füllstoffs nicht auftritt. Mögliche Ursache der Relaxation ist ein Polarisierungseffekt ausgelöst durch die Füllstoffe (vgl. Abbildung 4-1).

Die Charakteristik der Relaxation deutet entweder auf einen MAXWELL-WAGNER-SILLARS-Effekt, also eine Polarisierung auf der Partikelgrenzfläche, oder auf ein einem PAULY-SCHWAN-Effekt ähnliches Phänomen hin,^[102] also eine Polarisierung die sich an den Grenzflächen einer zusätzlichen Schicht auf den Partikeln bildet.

Aus der Auftragung der Imaginärteile der dielektrischen Funktion, gezeigt in Abbildung 4-19, wird deutlich, dass die Relaxationen mit zunehmendem Füllgrad auch in ihrer Stärke zunehmen. Die Verschiebung zu höheren Frequenzen ist hier deutlicher zu erkennen. Das Verhalten der Probe mit 2 m% weicht etwas ab, Ursache könnte eine abweichende Füllstoffverteilung sein.

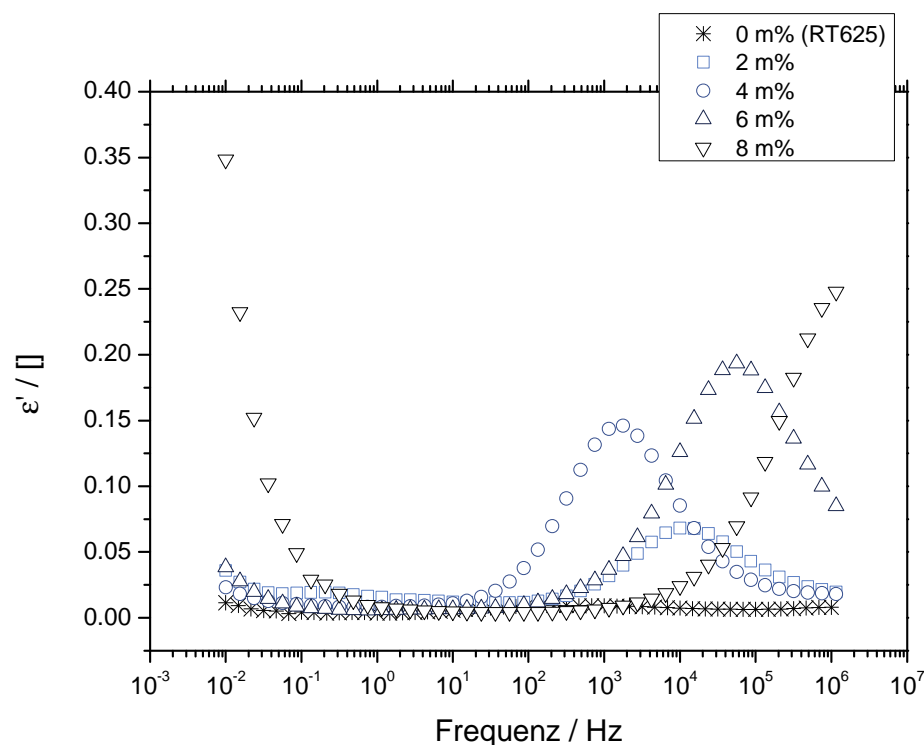


Abbildung 4-19 Imaginärteil der Permittivität in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration gemessen unter definierter Atmosphäre.

Bei allen Proben tritt eine schwache Gleichstromleitfähigkeit σ_0 auf (siehe auch Abbildung 4-20). Diese ist gemäß der BNN-Beziehung² mit der kritischen Frequenz ω_c ^[103]

$$\omega_c \sim \sigma_0 \quad (60)$$

verknüpft. Aus dem Plateauwert des Realteils der komplexen Leitfähigkeit σ' lässt sich somit σ_0 ermitteln, wobei ω_c die kritische Frequenz ist ab der bei höheren Frequenzen Dispersion der Leitfähigkeit einsetzt.

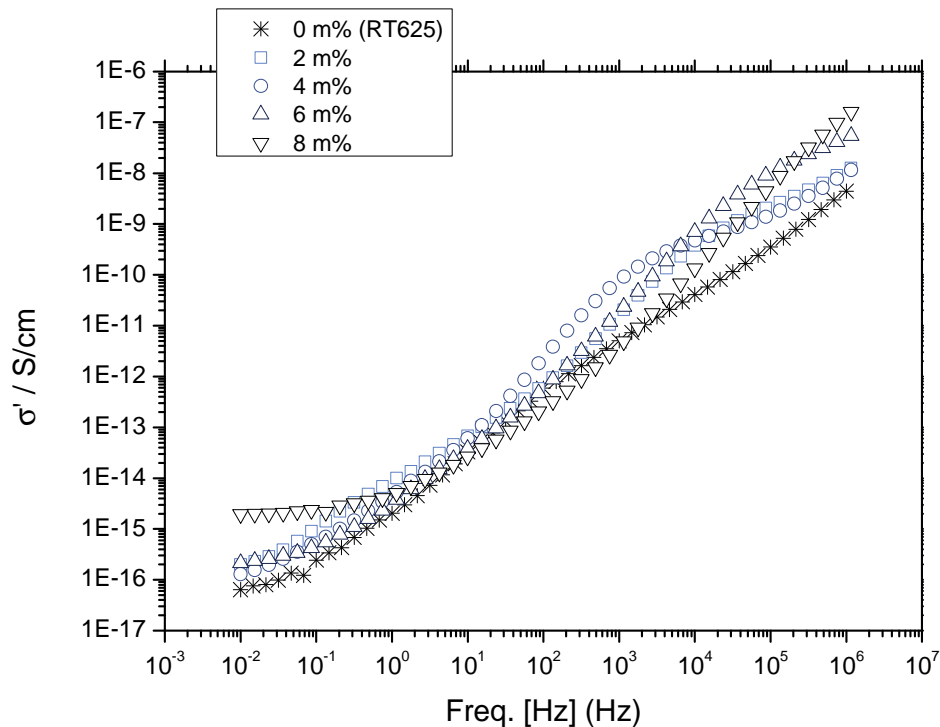


Abbildung 4-20 Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration gemessen unter definierter Atmosphäre.

Trägt man, wie in Abbildung 4-20, den Realteil der Leitfähigkeit gegen die Frequenz auf, zeigt sich zum einen auch hier ein flaches Relaxationsgebiet oberhalb von etwa 10^2 Hz, zusätzlich erkennt man, dass im betrachteten Frequenzbereich ausschließlich für die mit 8 m% am höchsten gefüllte Probe ein Leitfähigkeitsplateau von etwa $2 \cdot 10^{-15}$ S/cm erreicht wird. Da reines Poly-6,5-

² Benannt nach BARTON, NAKAJIMA und NAMIKAWA, handelt es sich um eine empirischen Zusammenhang zwischen Gleichstromleitfähigkeit und Frequenz des Relaxationsmaximums von ε'' .

ammoniumiodid unter vergleichbaren Bedingungen eine deutlich größere Leitfähigkeit ($\sim 10^{-7} - 10^{-8} \text{ S/cm}$) zeigt, ist das System noch subperkolativ. Schließlich liegen die Leitfähigkeiten in einer Größenordnung, die für den Einsatz als elektromechanischer Wandler hinreichend klein ist. Die detektierten Leitfähigkeiten aus den Durchbruchspannungsexperimenten sind nicht direkt vergleichbar mit den bei niedrigen Spannungen gemessenen dielektrischen Daten, da davon auszugehen ist, dass das Verhalten der Ladungsträger unter Hochspannung bei deutlich über 600 V nicht identisch mit den Daten aus der dielektrischen Relaxationsspektroskopie (DRS) ist.

Die Verläufe der dielektrischen Spektren lassen sich für Polymere mittels der empirischen HAVRILIAK-NEGAMI-Funktion (kurz HN-Funktion) anpassen und daraus charakteristische Größen, wie die Relaxationszeit bzw. die signifikante Frequenz, die Relaxationsstärke und die Plateauwerte bestimmen (siehe auch Parameter der angepassten Funktionen in Tabelle 4).

Komposite mit 2 m% Poly-6,5-ammoniumiodid

In Abbildung 4-21 sind in den dargestellten Spektren die Ergebnisse der Anpassung für das Komposit mit 2 m% dargestellt. Im Vergleich zum Matrixmaterial ohne Füllstoff konnte der Realteil der Permittivität ϵ_r bei einer Frequenz von 10 Hz und einem Füllgrad von 2 m% auf 3,12 gesteigert werden. Dieser Zuwachs ist jedoch stark frequenzabhängig und verringert sich bei Frequenzen oberhalb von etwa 10^4 Hz nahezu auf den Wert der Matrix. Dies lässt auf Relaxationen an den Grenzflächen zu den Füllstoffen schließen. Lediglich die Relaxationszeit liegt im Vergleich zu den restlichen Kompositen höher als erwartet.

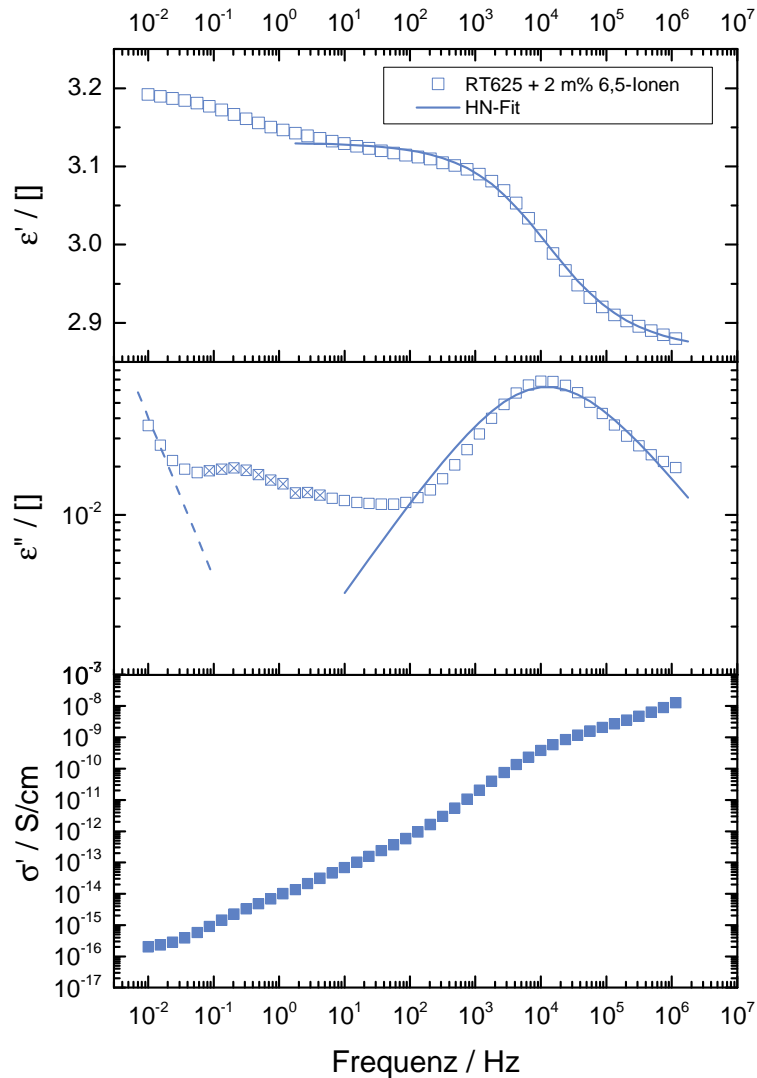


Abbildung 4-21 Frequenzspektrum der komplexen dielektrischen Funktion ε^* und des Realteils der komplexen Leitfähigkeit σ' eines RT625-Komposits mit 2 m% Poly-6,5-ammoniumiodid. Die Datenpunkte stellen die Messwerte dar, die Linie markiert den Verlauf der an die Hauptrelaxation angepassten Havriliak-Negami-Funktion. Die durchgekreuzten Messwerte zeigen die zweite Relaxation. Die gestrichelte Linie stellt eine angepasste Leitfähigkeitsfunktion $y = Ax^{-1} = \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon_0} x^{-1}$ dar.

In der Darstellung des Imaginärteils ist noch ein zweites Relaxationsmaximum bei etwa $2 \cdot 10^{-2}$ Hz zu erkennen. Beide sind im Vergleich zur idealen Debye-Relaxation verbreitert, was eine Verteilung der Relaxationszeiten bedeutet. Das Auftreten mehrerer diskreter Übergänge zeigt unterschiedliche Prozesse im Material. Denkbar ist, dass es sich bei diesem zweiten Phänomen um eine Polymerrelaxation des Matrixmaterials handelt, wofür der breite Übergang spricht.

Aus der Darstellung des Realteils der Leitfähigkeit lässt sich die Lage der kritischen Frequenz ω_c bestimmen. Diese kann eine Information über die Größe der leitfähigen Bereiche enthalten, liegt jedoch hier noch unterhalb der kleinsten Messfrequenz.

Komposite mit 4 m% Poly-6,5-ammoniumiodid

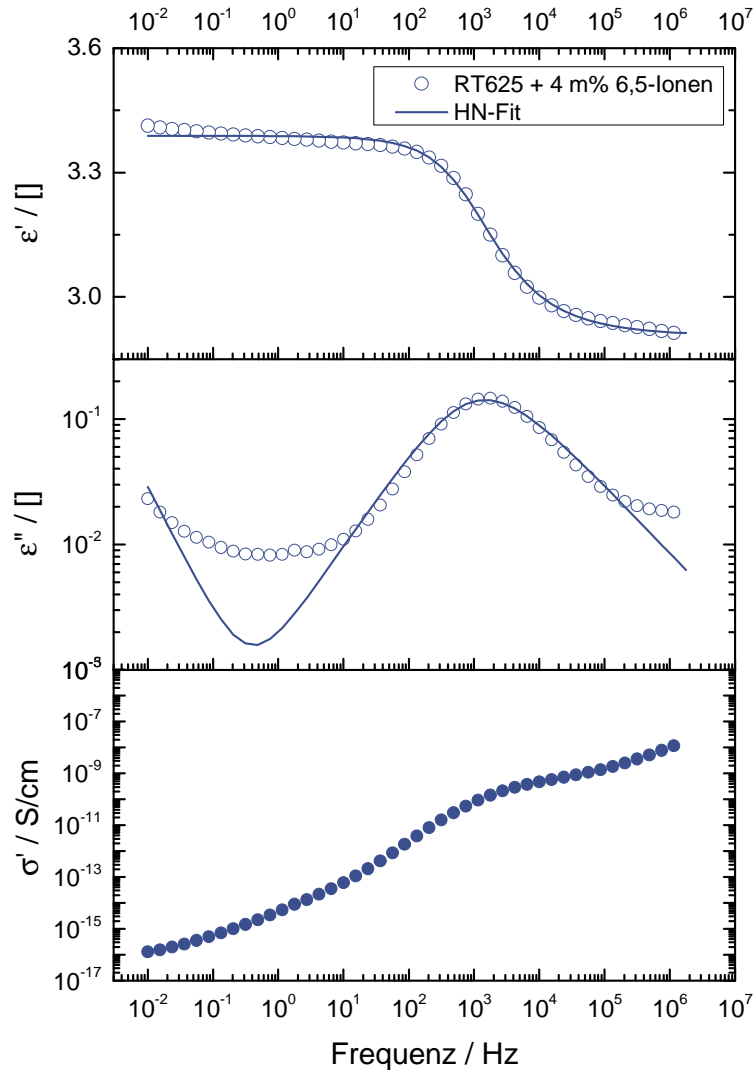


Abbildung 4-22 Frequenzspektrum der komplexen dielektrischen Funktion ϵ^* und des Realteils der komplexen Leitfähigkeit σ' eines RT625-Komposits mit 4 m% Poly-6,5-ammoniumiodid. Die Datenpunkte stellen die Messwerte dar, die Linie markiert den Verlauf der an die Hauptrelaxation angepassten Havriliak-Negami-Funktion.

Bei 4 m% 6,5-Ionen, gezeigt in Abbildung 4-22, betrug der Wert der Permittivitätszahl $\epsilon'(10 \text{ Hz}) = 3,37$, was einer Steigerung von 20% entspricht. Der Wert fällt oberhalb der Relaxation ebenfalls nahezu auf die Permittivität der Matrix zurück, allerdings liegt das Maximum der Relaxation bereits bei 10^3 Hz . Auch in diesem Spektrum ist die Relaxation verbreitert. Im Verlauf der Leitfähigkeit deutet

sich bei dieser Probe bereits eine kritische Frequenz ω_c an, die ebenfalls noch unterhalb der niedrigsten Messfrequenz liegt. Aufgrund des insgesamt einstufigen und gleichmäßigeren Verlaufs scheint dieses Komposit zwar weniger inhomogen, jedoch deutet der leichte Anstieg von ε' auf eine Elektrodenpolarisation, welche durch eine höhere Anzahl freie Ladungsträger verursacht wird. Alternativ kann man spekulieren, dass es sich ebenfalls um eine Polymerrelaxation handelt, die jedoch durch den starken Polarisierungseffekt nahezu vollständig maskiert ist.

Komposite mit 6 m% Poly-6,5-ammoniumiodid

Die Komposite mit 6 m% (Abbildung 4-23) zeigen einen ähnlichen Verlauf und setzen den Trend für zunehmenden Füllstoffgehalt fort. Auch hier ergibt sich eine weitere Zunahme von ε' bei einer Frequenz von 10 Hz auf 3,56. Die Relaxation tritt bei einer noch höheren Frequenz auf. Im Imaginärteil finden sich bei einer Frequenz von 5 Hz ebenfalls Hinweise auf eine mögliche überdeckte Polymerrelaxation. Zwar ist die Leitfähigkeit mit einem Wert für σ' von $1,5 \cdot 10^{-16}$ S/cm immer noch in diesem Kontext vernachlässigbar klein, allerdings ist zu erkennen das σ' in einen Plateauwert übergeht, ω_c also weiter bei zunehmend höheren Frequenzen auftritt.

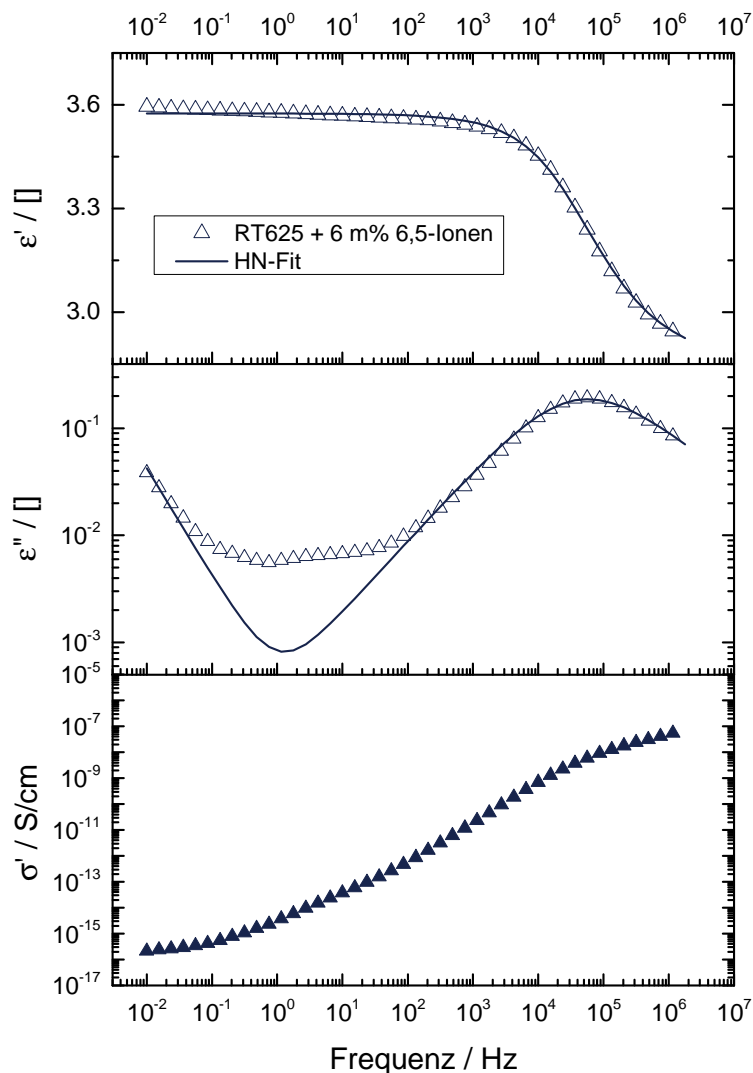


Abbildung 4-23 Frequenzspektrum der komplexen dielektrischen Funktion ε^* und des Realteils der komplexen Leitfähigkeit σ' eines RT625-Komposits mit 6 m% Poly-6,5-ammoniumiodid. Die Datenpunkte stellen die Messwerte dar, die Linie markiert den Verlauf der an die Hauptrelaxation angepassten Havriliak-Negami-Funktion.

Komposite mit 8 m% Poly-6,5-ammoniumiodid

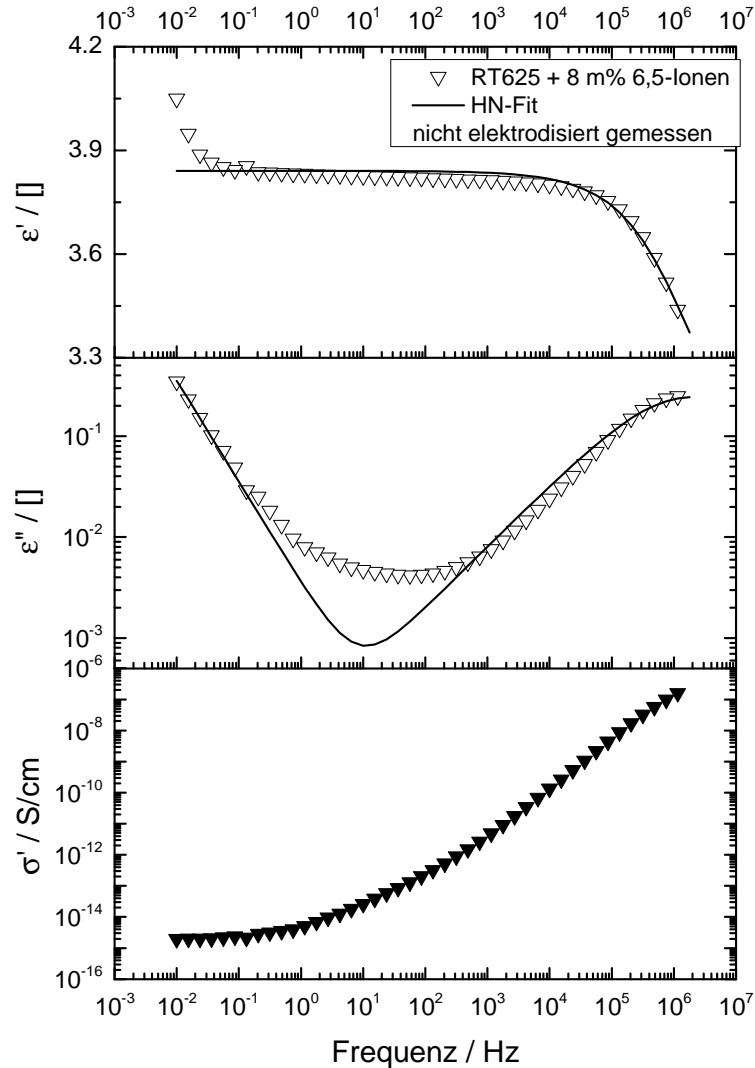


Abbildung 4-24 Frequenzspektrum der komplexen dielektrischen Funktion ϵ^* und des Realteils der komplexen Leitfähigkeit σ' eines RT625-Komposits mit 8 m% Poly-6,5-ammoniumiodid. Die Datenpunkte stellen die Messwerte dar, die Linie markiert den Verlauf der an die Hauptrelaxation angepassten Havriliak-Negami-Funktion.

In Abbildung 4-24 sind schließlich die Messwerte des mit 8 m% höchstgefüllten Komposits gezeigt. Diese zeigen die maximal erreichte Permittivitätsteigerung von 36 % auf $\epsilon' = 3,82$ bei einem Füllgrad von nur 8 m%. Gleichzeitig nimmt die Relaxationsstärke weiter zu und das Maximum der Relaxation verschiebt sich auf 10^6 Hz. Die Dispersion der Leitfähigkeit endet erkennbar bei $5 \cdot 10^{-2}$ Hz ($\omega_c = 2\pi \cdot 5 \cdot 10^{-2}$ Hz = 0,346 Hz) und einem Wert von $2 \cdot 10^{-15}$ S/cm. Da sich mit zunehmenden Füllstoffanteil mehr Ladungsträger in der Probe befinden und das Material vor der Messung nicht mit Gold elektrodisiert werden konnte, ist der Anstieg von ϵ' bei

niedrigen Frequenz vermutlich durch Elektrodenpolarisation, also nicht abfließende Ladungen an der Elektrode, zu erklären.

Ergebnisse der HAVRILIAK-NEGAMI-Anpassung und Zusammenfassung

An die Hauptrelaxationen wurde jeweils die HN-Funktion angepasst, in Tabelle 4 sind die erhaltenen Parameter gezeigt.

Tabelle 4 Parameter für die HAVRILIAK-NEGAMI-Anpassung. Zusätzlich ist die Frequenz $f_c = \omega_c/2\pi$ gezeigt.

	RT625	2 m%	4 m%	6 m%	8 m%
ε_∞ / []	2,80284	2,86315	2,90725	2,84464	2,77495
$\Delta\varepsilon$ / []	0,11648	0,26723	0,48132	0,73014	1,06594
τ / s	0,01591	1,567E-05	1,565E-4	4,208E-06	1,343E-07
α / []	0,37689	0,58225	0,75494	0,66651	0,61222
γ / []	0,21600	0,88225	0,72043	0,73624	0,70928
σ_0 / S/cm	6,374E-17	2,481E-16	1,590E-16	2,354E-16	1,973E-15
f_c	-	$<10^{-2}$ Hz	$<10^{-2}$ Hz	$\sim 10^{-2}$ Hz	$5 \cdot 10^{-2}$ Hz

Vergleicht man die aus der Kurvenanpassung der HN-Funktion an die Relaxationsspektren der komplexen Dielektrizitätszahl erhaltenen Parameter für unterschiedliche Füllstoffkonzentrationen, sind zwei Entwicklungen zu erkennen: Die Stärke der Relaxation $\Delta\varepsilon$, nimmt kontinuierlich mit der Füllstoffkonzentration zu. Ebenso verschiebt sich die Relaxationsfrequenz zu höheren Frequenzen. Die Zunahme der Permittivität bei niedrigen Frequenzen zeigt den beabsichtigten Erfolg der Strategie der Erhöhung der Dielektrizitätszahl von RT625 durch die Zugabe von Poly-6,5-ammoniumiodid. Die Verschiebung der Relaxation deutet zudem auf eine Veränderung der Relaxationszeiten hin. Diese sind üblicherweise verknüpft mit Beweglichkeiten. In diesem Fall steigt für höhere Füllgrade die Beweglichkeit der Füllstoffe oder der Ladungsträger innerhalb der Füllstoffe. Weiter wird deutlich, dass die bei RT625 beobachtete Relaxation eine andere Charakteristik aufweist. Neben der größeren Relaxationszeit τ ist auch der Übergang selber deutlich breiter. Das legt nahe, dass es sich im Gegensatz zu den Polarisierungseffekten in den Kompositen um eine Polymerrelaxation handelt. Da die Relaxationszeit allerdings nicht zum Glasübergang aus den mechanischen Messdaten in Abschnitt 4.2.2.2 passt, handelt es sich wahrscheinlich nicht um die α -Relaxation sondern möglicherweise um eine α' -Relaxation, auch *normal mode* genannt. Diese kann bei Typ-A Polymeren, wozu Polydimethylsiloxan zählt, auftreten und resultiert aus Kettendynamiken über weite Bereiche des Moleküls (*global chain dynamics*).^[90]

Dies wäre auch eine denkbare Erklärung für die vor allem bei den niedrigeren Füllgraden zu beobachtenden Übergänge im Bereich kleiner Frequenz im Bereich um 5 Hz. Mit steigendem Füllgrad würde diese α' -Relaxation dann zunehmend von den aufgrund der erhöhten Ladungsträgeranteile stärker werdenden Polarisationsseffekten überdeckt (Abbildung 8-5 zeigt eine exemplarisch HN-Anpassung bei niedrigen Füllgraden). Aus anwendungstechnischer Sicht ist sie allerdings aufgrund der geringen Relaxationsstärke ohne Bedeutung.

Insgesamt konnte also bei allen Kompositen gezeigt werden, dass sich das eingesetzte Ionen als Füllstoff zu Permittivitätssteigerung eignet. Die beobachteten Relaxationen liegen oberhalb der üblichen Einsatzfrequenzen und sind somit für die Bewertung für den Einsatz als DEA irrelevant.

4.2.4 Elektromechanische Eigenschaften

Der Einfluss des Poly-6,5-ammoniumiodid-Füllstoffs auf das elektromechanische Verhalten von RT625 ist im folgenden Abschnitt dargestellt. Abbildung 4-25 zeigt die erhaltene Flächendehnung in Abhängigkeit vom elektrischen Feld.

Grundsätzlich zeigen die Messdaten eine gute Übereinstimmung der quadratischen Feldabhängigkeit nach den einfachen Gleichungen (24) und (42). Der elektromechanische Koeffizient κ sinkt zunehmend mit dem Füllgrad, wobei im Vergleich der Komposite das Optimum bei 4 m% erreicht scheint. Mit $1,72 \cdot 10^{-5} (\text{MV/m})^{-2}$ liegt κ nur knapp unterhalb des Werts von RT625 mit $1,76 \cdot 10^{-5} (\text{MV/m})^{-2}$. Zwar ist davon auszugehen, dass ein optimaler Füllgrad existiert, der die bestmögliche erzielbare Balance zwischen Versteifung und Permittivitätssteigerung durch den Füllstoff beschreibt,^[104] allerdings wäre dies dann für den niedrigsten Füllgrad zu erwarten, da aus den Untersuchungen der mechanischen und dielektrischen Eigenschaften hervorging, dass sich die Permittivität nahezu linear, der Elastizitätsmodul sich jedoch quadratisch mit dem Füllgrad erhöht hat. Insofern sollte das Komposit mit 2 m% im relativen Vergleich der Komposite die stärkste Auslenkung erzeugen.

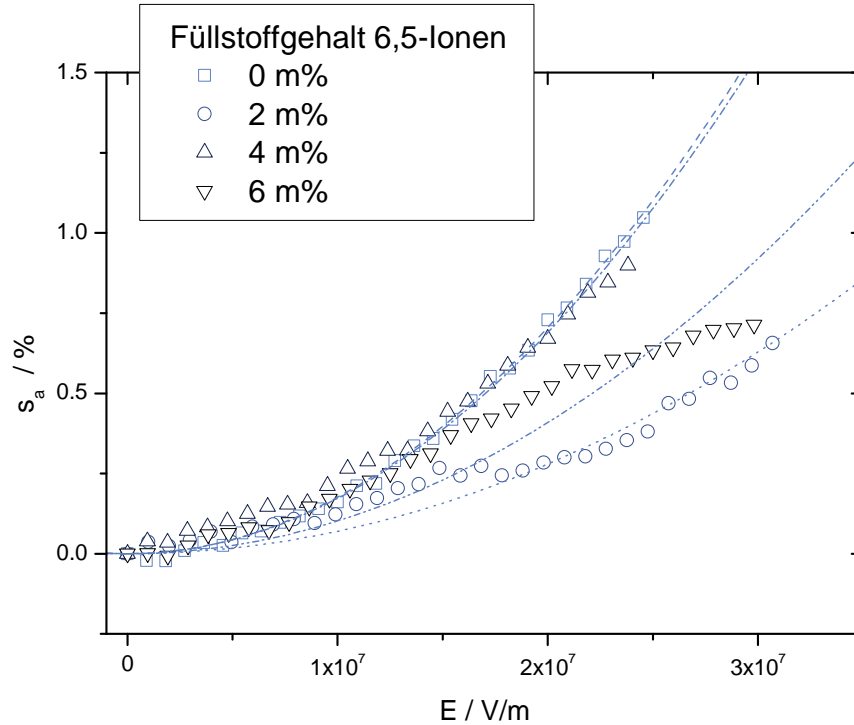


Abbildung 4-25 Messung des elektromechanischen Koeffizienten. Die gepunkteten Linien stellen die angepassten Kurvenverläufe nach Gleichung (42) dar.

Das experimentell beobachtete Ergebnis weicht davon jedoch deutlich ab, sodass die geringen elektromechanischen Koeffizienten einen anderen Hintergrund haben müssen als die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften allein. Ein möglicher Hintergrund für den kleinsten elektromechanischen Koeffizienten von $\kappa = 6,99 \cdot 10^{-6} \text{ (MV/m)}^{-2}$ ist die bereits diskutierte schlechtere Dispergierung der Probe mit 2 m% Füllstoff. Weiter ist erkennbar, dass die quadratische Anpassung mit zunehmendem Füllgrad einen höheren Fehler aufweist, erkennbar in Tabelle 5.

Tabelle 5 Elektromechanische Koeffizienten der Komposite. Gezeigt ist der maximal erreichte Wert je Füllstoffkonzentration.

Füllgrad / m%	$\kappa / 10^{-5} \text{ (MV/m)}^{-2}$	Standardabweichung von $\kappa / 10^{-7} \text{ (MV/m)}^{-2}$
0 (RT625)	2,00	0,94
2	0,70	2,09
4	1,72	3,58
6	1,02	3,87

Bei keinem der Komposite ist somit die experimentell erhobene elektromechanische Antwort gegenüber dem Matrixpolymer verbessert, was vermutlich durch die mechanische Versteifung zu erklären ist.

4.2.4.1 Vergleich mit theoretischen Betrachtungen

Um die in den vorhergehenden Abschnitten diskutierten experimentellen Ergebnisse besser zu verstehen, bietet sich ein Vergleich mit den theoretisch zu erwarteten Parametern an. Aus den bestehenden dielektrischen und mechanischen Daten lässt sich über den in Gleichung (41) genannten Zusammenhang der elektromechanische Koeffizient berechnen. Der Koeffizient κ wächst dabei proportional mit der Permittivität und reziprok mit dem Elastizitätsmodul. KoFOD et al. haben eine Leistungszahl f (*figure of merit*) eingeführt,^[105] die als Vergleichsgröße zwischen unterschiedlichen Materialien oder, wie in diesem Fall, dem Vergleich der Komposite mit dem Matrixmaterial dienen soll.

$$f = \frac{\kappa_c}{\kappa_m} = \frac{\frac{\varepsilon_{r,c}\varepsilon_0}{Y_c}}{\frac{\varepsilon_{r,m}\varepsilon_0}{Y_m}} = \frac{\varepsilon_{r,c}Y_m}{\varepsilon_{r,m}Y_c}, \quad (61)$$

wobei der Index c die Werte des Komposits kennzeichnet und der Index m die der Matrix. Lineare Effekte und die Elektrostriktion werden dabei in guter Näherung vernachlässigt. In Tabelle 6 sind die errechneten und gemessenen Werte im Vergleich dargestellt.

Tabelle 6 Übersicht der dielektrischen, mechanischen und elektromechanischen Materialparameter der RT625/Poly-6,5-ammoniumdiodid-Komposite. Die Werte für κ stellen über mehrere Proben gemittelte Werte dar.

Bezeichnung	$\varepsilon' \approx \varepsilon_r$ bei 10 Hz	Y / MPa	Elektromechanischer Koeffizient κ / 10^{-5} (MV/m) $^{-2}$		Leistungszahl f / []
			experimentell	berechnet	
RT625	2,8	0,65	$1,79 \pm 0,20$	1,92	1
2 m%	3,12	0,80	$0,43 \pm 0,32$	1,73	0,91
4 m%	3,4	0,92	$0,97 \pm 0,73$	1,63	0,85
6 m%	3,6	1,03	$0,67 \pm 0,36$	1,55	0,81

Man erkennt, dass die experimentellen Werte generell kleiner als die berechneten Koeffizienten sind, wie es auch die Leistungszahl f angibt. Einzige Ausnahme sind hierbei die Proben mit einem Füllstoffgehalt von 4 m%, wo einzelne Messungen

über Berechnung liegen (vgl. Tabelle 5). Vor allem die Werte der Komposite unterliegen einem relativ großen Fehler. Stellt man die Dehnungen als Funktionen des angelegten elektrischen Feldes dar, wie in Abbildung 4-26 gezeigt, so ist die Übereinstimmung für gefüllte, wie ungefüllte Proben auf den ersten Blick gering.

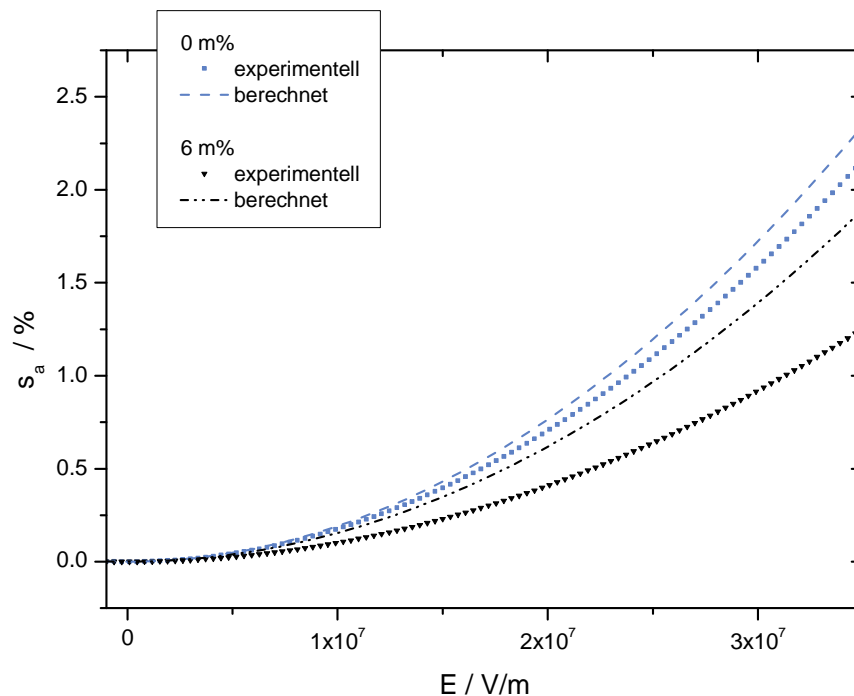


Abbildung 4-26 Vergleich der experimentellen Dehnungen mit den resultierenden Dehnungen aus den aus Einzelmessungen (ϵ, Y) berechneten Werten für κ für zwei exemplarische Füllgrade.

Aufgrund der vielen Einflussfaktoren auf die Messung, vor allem durch die mechanischen Experimente, ist die Übereinstimmung jedoch im Rahmen der zu erwartenden Abweichungen, da die errechneten Werte idealisierte Koeffizienten darstellen. Wie in Abschnitt 2.2 dargelegt, geht in die Berechnung eine Vielzahl von Näherungen ein, die zwar für sich genommen schlüssig sind, in Summe jedoch die Abweichungen erklären können. Einen nicht unerheblichen Fehler kann aus der Annahme der Theorie der linearen Antwort (*linear response theory*) herrühren, beispielsweise kann ϵ' feldstärkeabhängig sein. Ein Hinweis darauf ist, dass die Abweichung der experimentellen Dehnung von der berechneten mit zunehmendem elektrischem Feld größer wird.

Trägt man die gemessenen und errechneten Werte für κ gegen den Füllgrad auf, wie in Abbildung 4-27, zeigt sich auch hier eine Abweichung für die Proben mit

niedrigem Füllgrad, die durchschnittlich den geringsten elektromechanischen Koeffizienten zeigen. Eine mögliche Ursache dafür ist die Inhomogenität dieser. Auch der gesamte Verlauf weicht mit zunehmendem Füllgrad von den berechneten Daten ab. Als ausschließliche Ursache scheidet die mechanische Härtung dafür jedoch aus, denn errechnet man den Verlauf von κ in Abhängigkeit vom Füllgrad mit dem Modell von Guth, sowie einem linearen Anstieg der Permittivität mit dem Füllstoffgehalt, so lassen sich damit die berechneten Einzelwerte nicht beschreiben. Das Modell von Guth ist dabei unabhängig von der nicht zutreffenden Aussage über das Aspektverhältnis der Partikel (vgl. Abschnitt 4.2.2.1) eine sehr gute Näherung. Eine Anpassung mit Polynomen höherer Ordnung³ an die Messdaten der elektrischen und mechanischen Einzelmessungen ermöglicht eine gute Beschreibung, die mit den aus den Einzelmessungen ermittelten berechneten Werten übereinstimmt. Die berechnete Abnahme von κ muss sich also durch eine Kombination von elektrischen wie mechanischen Phänomenen verursacht werden.

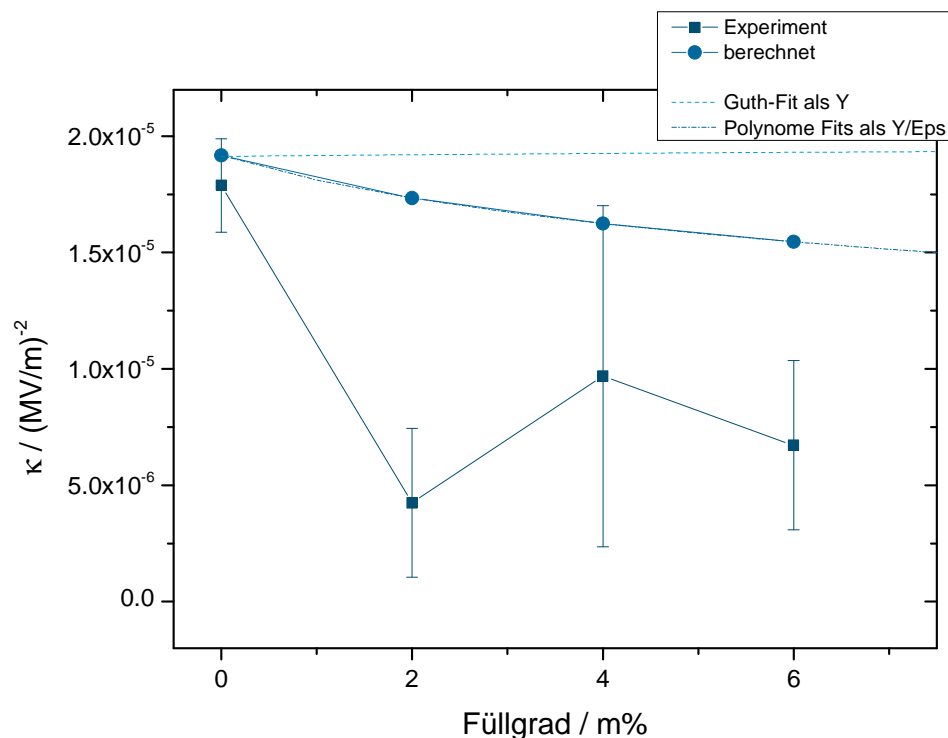


Abbildung 4-27 Werte für den elektromechanischen Koeffizienten κ gegen den Füllgrad. Die eckigen Symbole zeigen die experimentellen Daten, die runden Symbole die aus den mechanischen und dielektrischen Messungen berechneten Werte. Die gestrichelte Linien

³ Das Elastizitätsmodul wurde mit der kubischen Funktion $Y = Y_m + Y_a x + Y_b x^2 + Y_c x^3$ mit $Y_m = 646500$; $Y_a = 90250$; $Y_b = -6437,5$; $Y_c = 343,75$ beschrieben, die Permittivität mit $\varepsilon = \varepsilon_m + \varepsilon_a x + \varepsilon_b x^2 + \varepsilon_c x^3$ mit $\varepsilon_m = 2,8$; $\varepsilon_a = 0,20833$; $\varepsilon_b = -0,01875$; $\varepsilon_c = 0,00104$.

stellt den berechneten Verlauf unter Annahme eines angepassten linearen Anstiegs von ε und der aus den mechanischen Messungen erhaltene Modell-Anpassung (siehe Abschnitt 4.2.2) dar. Die gepunktet-gestrichelte Linie beschreibt den Verlauf der sich aus polynomen Anpassungen für ε und γ ergibt.

Es zeigt sich, dass einzelne für die Proben mit 4 m% Füllstoff ermittelten Werte über den Berechnungen liegen, die eine Art Obergrenze darstellen sollten. Durch die große Schwankung der erhaltenen Werte für κ wird klar, dass das komplexe elektromechanische Verhalten der Filme nicht ausreichend durch Gleichung (42) beschrieben wird. Bereits der Wert für das ungefüllte Material weicht von den errechneten Werten ab. Zwar noch in guter Näherung, insgesamt liegen die theoretischen Vorhersagen aber zu hoch.

Nimmt man nun also nur die Leistungszahl f als relatives Maß, kann damit, bezogen auf den experimentellen Wert bei 0 m%, keine gute Vorhersage über die zu erwartende Aktorwirkung getroffen werden, da auch hier nicht alle Einflussfaktoren eingehen.

Die Gründe dafür sind in der Morphologie der Filme zu finden. So kann eine mangelnde Dispersion zu verschiedenen Einbußen führen. Zum einen kommt es offensichtlich zu einer stärkeren Verhärtung durch den Füllstoff als die klassischen Modelle vorhersagen, zum anderen ist der Einfluss der Permittivitätserhöhung auf den elektromechanischen Koeffizienten anscheinend nicht so stark, wie die Theorie vorhersagt. Der Grund dafür liegt vermutlich in der hohen Anzahl beweglicher Ladungsträger im Füllstoff. Diese können innerhalb der z. T. großen Agglomerate lange Strecke zurücklegen, sodass elektrische Energie anteilig in Wärme dissipiert, statt in elastischer Energie gespeichert zu werden. Wie bereits erwähnt kann auch nicht gesagt werden, dass unter immer höherer Feldstärke immer mehr Anteile zur Polarisierung und damit zur elektrischen Flussdichte und somit schließlich zum elektrostatischen Druck p beitragen. Dafür spricht auch, dass die theoretischen Vorhersagen mit zunehmendem Füllgrad, sowie auch mit zunehmender Feldstärke schlechter werden.

Es kann also abschließend aus den bestehenden theoretischen Modellen nicht gefolgert werden, warum die verbesserten dielektrischen Eigenschaften der Komposite sich nicht vollständig im elektromechanischen Verhalten wiederfinden.

Unabhängig von den oben diskutierten Abweichungen zeigte sich in den Messungen, dass die Umgebungsfeuchte einen deutlichen Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften der Filme hatte (siehe Abbildung 4-28), wie im folgenden

Abschnitt 4.3 genauer erläutert. Es kann also in Bezug auf die Wasseraufnahme vermutet werden, dass sich evtl. weitere Grenzflächen im Material bilden, die sich negativ auf den elektromechanischen Koeffizienten auswirken. Zunehmender Wassergehalt in der Probe ermöglicht einen verstärkten Ladungstransport und führt dazu, dass sich ionenleitenden Kanäle durch das Material ausbilden können, die die effektive Feldstärke durch Ableiten der Ladung schwächen. Zusätzlich ist zu erwarten, dass Wasser auch als Weichmacher wirkt, wobei sich diese beiden Effekte überlagern. Die Ergebnisse der feuchtigkeitsabhängigen Messungen sind der folgenden Abbildung 4-28 gezeigt.

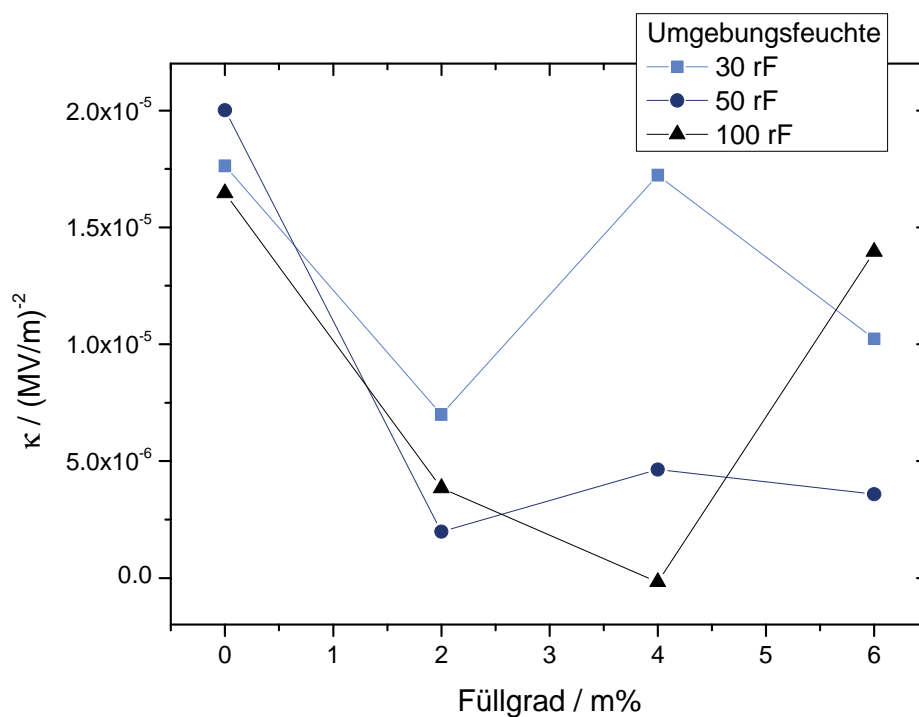


Abbildung 4-28 Elektromechanischer Koeffizient von RT625-Poly-6,5-ammoniumiodid-Kompositen in Abhängigkeit von der Umgebungsfeuchte, aufgetragen gegen den Gehalt an Poly-6,5-ammoniumiodid.

Im Rahmen der Abweichungen weisen alle Materialien eine mit zunehmender Umgebungsfeuchte schlechtere elektromechanische Leistung auf. Das bedeutet, dass, obwohl die mechanischen Eigenschaften das elektromechanische Verhalten dominieren, die beobachtete Wasseraufnahme offensichtlich nicht ausreicht, um die mechanischen Eigenschaften merklich zu verändern. Gleichzeitig wirkt sich diese Wasseraufnahme voraussichtlich jedoch negativ auf die elektrischen Eigenschaften

aus. Aus diesen Gründen wurde das umgebungsfeuchtigkeitsabhängige Verhalten im Weiteren genauer untersucht.

4.3 Einfluss der Umgebungsfeuchtigkeit

Wie alle (unvernetzten) Polyelektrolyten sind auch Ionene wasserlöslich, wodurch der Feuchtigkeitseinfluss für die untersuchten Materialien eine besondere Bedeutung erlangt. Um diesen Einfluss auf die Materialkennwerte der Komposite abzuschätzen und als mögliche Ursache für das zum Teil unsystematische Verhalten zu identifizieren, wurden Experimente bei definierten Umgebungsfeuchtigkeiten gemacht. Sowohl die Filme wie auch der Füllstoff wurden dabei auf ihre elektrischen und mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Umgebungsfeuchte untersucht. In Bezug auf die Ergebnisse aus Abschnitt 4.2.4 werden dabei zunächst die Komposite diskutiert, in Ergänzung zu den bereits skizzierten Beobachtungen.

4.3.1 Komposite

Als einfachster Parameter für die Wasseraufnahme der Filme wurde die Masse nach Konditionierung bei definierter Umgebungsfeuchte erhoben. Da der ionische Füllstoff hygroskopisch ist und Silikone für Wasser permeabel sind, stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die Konditionierung wurde beendet, nachdem keine Massenzunahme mehr beobachtet wurde. Die Massenzunahme Δm im Verhältnis zu Ausgangsmasse m_0 ist in Abbildung 4-29 dargestellt.

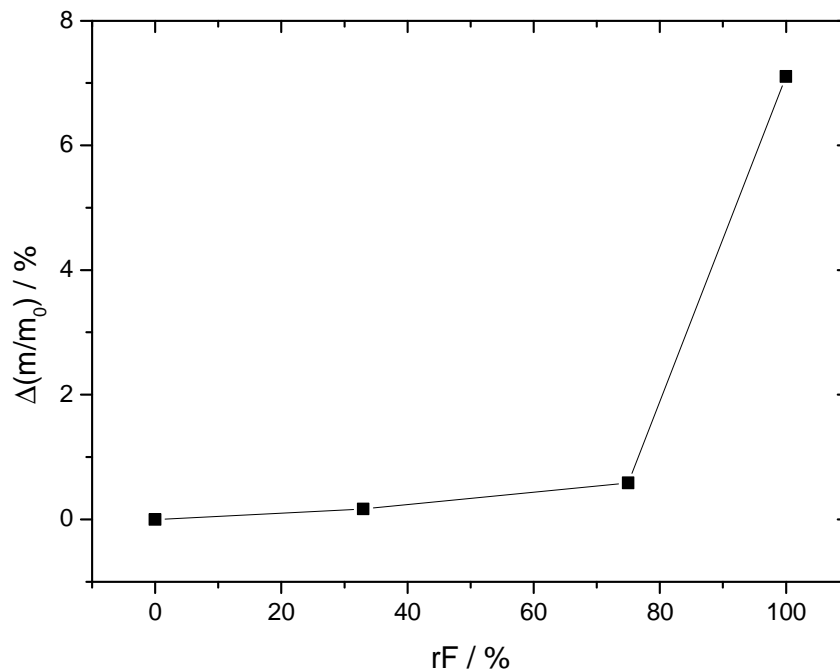


Abbildung 4-29 Relative Massenzunahme, dargestellt gegen die Umgebungsfeuchtigkeit während der viertägigen Konditionierung. Die Probe enthielt 6 m% 6,5-Ionen.

Es zeigt sich, dass die Wasseraufnahme bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit (rF) etwa dem Füllstoffgehalt entspricht, also etwa 7 m%. Unter der Annahme, dass die Matrix nicht zur Hygroskopie beiträgt, bedeutet dies, dass Poly-6,5-ammoniumiodid als Füllstoff mehr als 100 % Wasseraufnahme zeigt.

Zwar sollte Wasseraufnahme, wie die Aufnahme jeder Flüssigkeit in den Film, gemäß den Mischungsregeln für Füllstoffe, zu einer deutlichen Erweichung führen und dies wiederum in einer besseren Akteurwirkung resultieren. Wie aber bereits im vorherigen Abschnitt 4.2.4 dargelegt, wird dies nicht beobachtet. Trägt man den Elastizitätsmodul der unterschiedlich konditionierten Filme gegen die Feuchte während der Konditionierung auf, zeigt sich, dass der Einfluss, trotz der im Verhältnis zum Füllgrad großen Wasseraufnahme, wider Erwarten gering ist (siehe Abbildung 8-3).

Zwar erkennt man in Tendenz für höhere Füllgrade eine Erweichung, diese ist allerdings gering, wie Abbildung 4-30 zeigt. Der Elastizitätsmodul von RT625 ist von der Umgebungsfeuchtigkeit unabhängig. Messungen bei unterschiedlicher Feuchte bleiben innerhalb des Messfehlers.

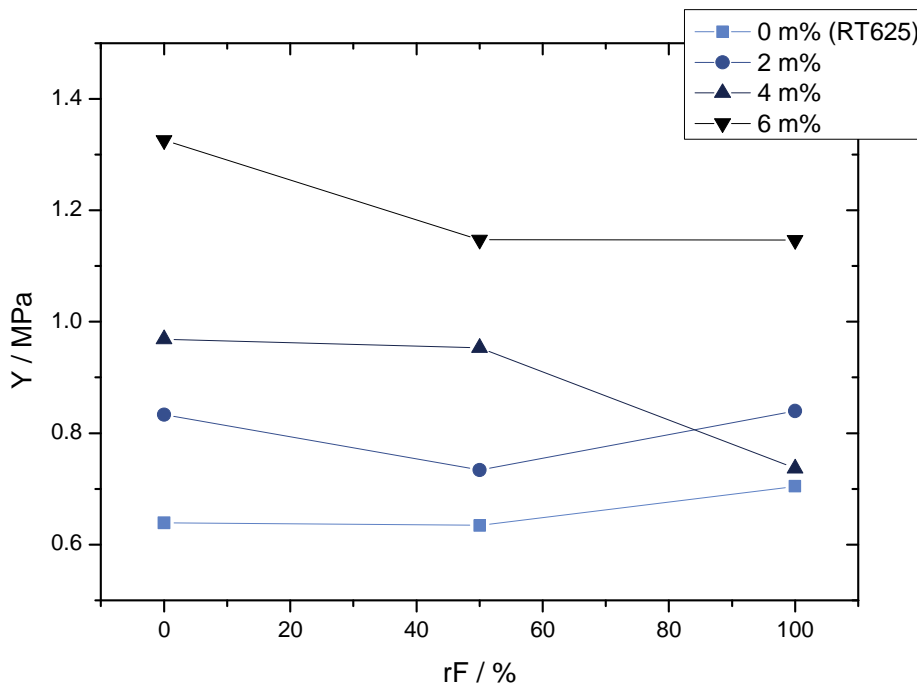


Abbildung 4-30 Elastizitätsmodul von RT625-Poly-6,5-ammniumiodid-Kompositen mit unterschiedlichem Füllstoffgehalt aufgetragen bei variierender Umgebungsfeuchtigkeit.

Dieses Verhalten spiegelt sich auch in dem schon diskutierten elektromechanischen Verhalten wieder. Da sich der Elastizitätsmodul als einer der wichtigsten Parameter über den Verlauf der Feuchtigkeit kaum ändert, ist hieraus auch keine Veränderung der elektromechanischen Eigenschaften zu erwarten. Der Trend der Erweichung mit zunehmendem Wassergehalt ist allerdings zu erkennen. Insofern kann durch die Hydroplastifizierung der Proben die Verschlechterung des elektromechanischen Koeffizienten nicht erklärt werden, da dieser Einfluss zwar klein aber gegenläufig ist.

Als zweiter Parameter, wenn auch in geringerem Maß als der Elastizitätsmodul, hat die Permittivität Einfluss auf κ . In Abbildung 4-31 ist zunächst an einem Füllgrad exemplarisch der Verlauf der dielektrischen Spektren nach Konditionierung bei unterschiedlicher Feuchte gezeigt. Bei 0 % rF und 33 % rF erkennt man den bereits bekannten Verlauf mit einer Relaxation zwischen 10^2 und 10^4 Hz. Die Werte des Realteils bei niedrigen und bei hohen Frequenzen liegen bei etwa 2,8, und bei etwa 3,4. Dazwischen ist das typische Relaxationsverhalten für Ionen-Komposite (vgl. Abschnitt 4.2.3.2) erkennbar. Mit steigender Umgebungsfeuchte verändert sich der Verlauf der Kurven jedoch deutlich. Zunächst nimmt bei 75 % rF Polarisationsrelaxation ab und der Übergang verschiebt sich zu höheren Frequenzen,

bis er schließlich bei 100 % rF überhaupt nicht im Messfenster liegt. Einzig eine relativ schwache Relaxation bei 10^{-1} Hz verbleibt. Vermutlich handelt es sich dabei um eine Kettenrelaxation des Polydimethylsiloxans (α' -Relaxation, siehe Abschnitt 4.2.3.2) Dieser Verlauf ändert sich auch bei längerer Konditionierung nicht mehr.

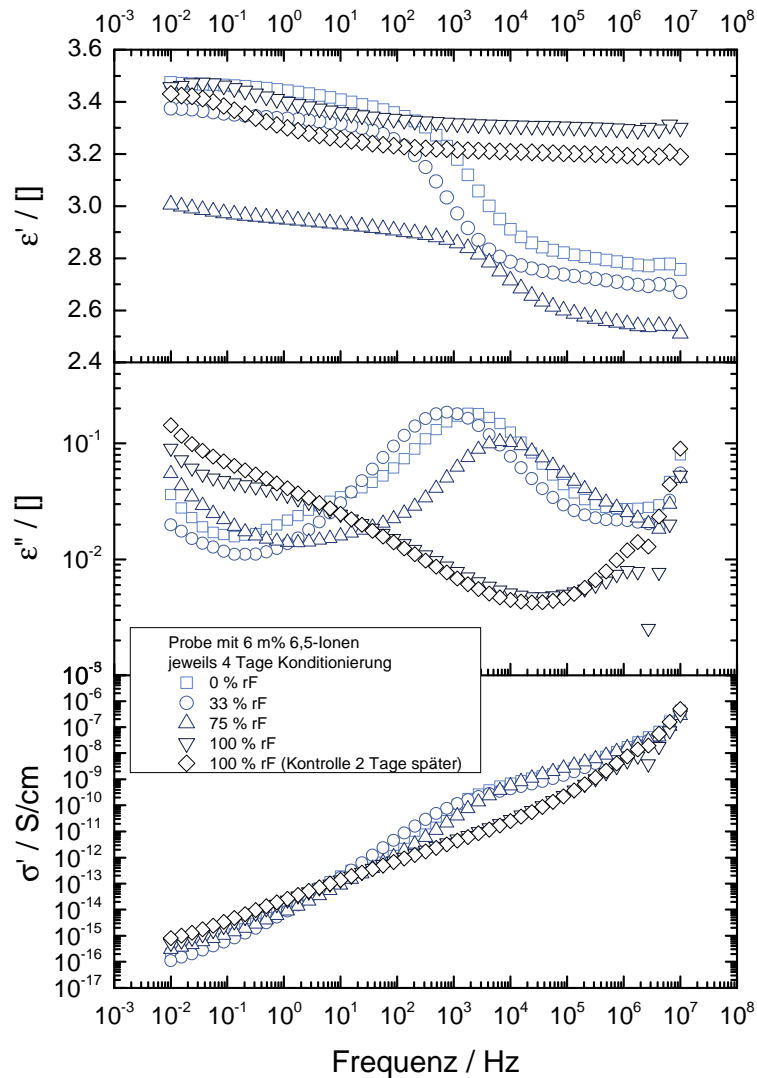


Abbildung 4-31 Einfluss der Umgebungsfeuchtigkeit auf die dielektrischen Eigenschaften für ein Komposit mit 6 m% Poly-6,5-ammoniumiodid.

Erhebt man also die dielektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Feuchte, zeigt sich ein deutlich stärkerer Einfluss als auf die mechanischen Eigenschaften. Durch die zunehmende Wasseraufnahme verschieben sich die Polarisierungseffekte zu höherer Frequenz. Diese Verschiebung des Relaxationsmaximums ist jedoch von einer Vielzahl von Faktoren abhängig, zu denen nicht nur die dielektrischen

Eigenschaften der Einzelkomponenten sondern auch Partikelgrößen und -gestalt zählen. Die Bedeutung der unterschiedlichen Einflüsse lässt sich nur schwer abgrenzen. Dass die Veränderung der Relaxationsverhaltens von Ladungsträgern getragen ist, zeigt sich auch an dem in Abbildung 4-31 dargestellten, während der Konditionierung zunehmenden, Anteil des Imaginärteils der Permittivität, welcher ein Maß für die in Bewegungs- und Relaxationsprozesse dissipierte Energie darstellt.

Für die Leitfähigkeit ist in Abbildung 4-31 ein Anstieg von etwa einer Größenordnung zwischen 0 % und 100 % rF zu verzeichnen, was für eine höhere Dichte von Ladungsträgern bzw. höhere Ladungsträgerbeweglichkeit spricht. In Bezug auf die elektromechanischen Eigenschaften sind die Filme jedoch auch unter maximaler Wasseraufnahme noch als nichtleitend zu betrachten. Da die Proben im Rahmen der elektromechanischen Experimente noch als Dielektrika betrachtet werden können, ist diese Zunahme der Leitfähigkeit im Rahmen der experimentellen Genauigkeiten somit für das elektromechanische Verhalten zu vernachlässigen. Die indirekte Wirkung dieser Zunahme durch die Verschiebung der Polarisationsrelaxation und deren Relaxationsstärke, beeinflusst jedoch das elektromechanische Verhalten.

Die Reversibilität der Feuchteaufnahme wird an Hand einer Komposit-Probe mit 2 m% demonstriert. Hierzu wurden die Proben alternierend bei 0 % rF und 100 %rF bzw. 33 % rF und 75 % rF konditioniert und jeweils im Anschluss bezüglich ihrer dielektrischen Eigenschaften vermessen. Die Proben mit 2 m% zeigte die im Verhältnis stärkste Änderung in der Leitfähigkeit zwischen den unterschiedlichen Umgebungsbedingungen und wurden deshalb zu Veranschaulichung gewählt.

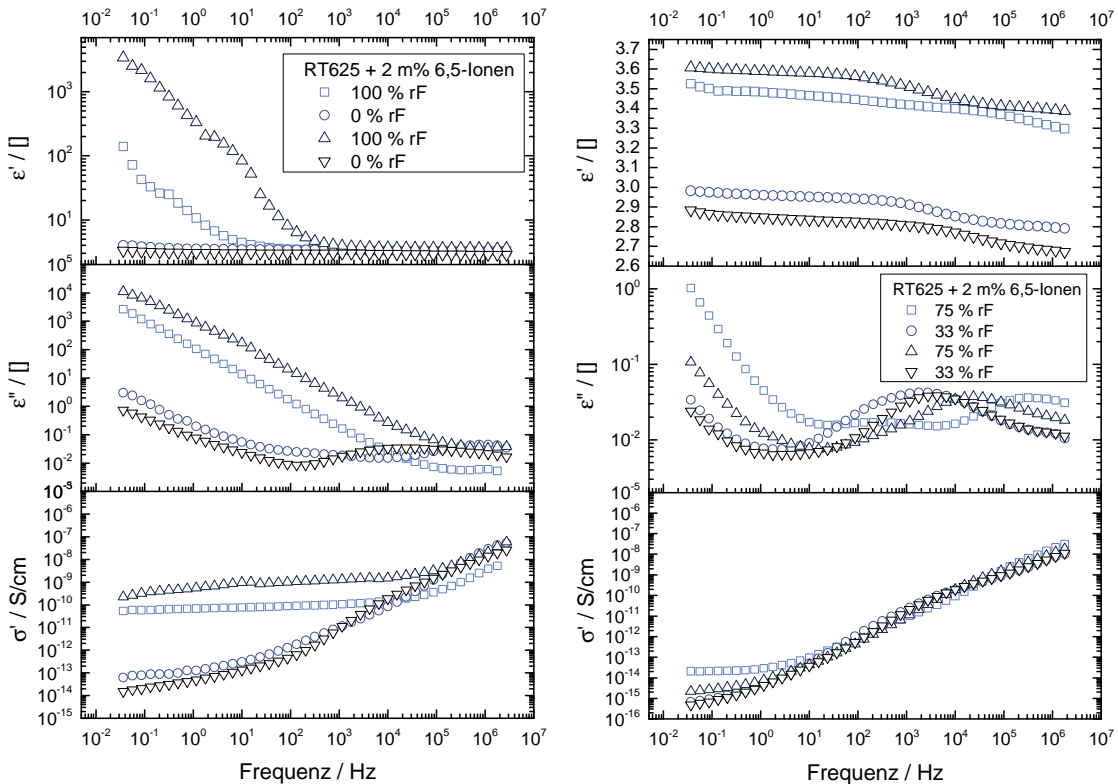


Abbildung 4-32 Darstellung der dielektrischen Eigenschaften bei alternierender Umgebungsfeuchte für ein Komposit mit 2 m% Poly-6,5-ammoniumiodid, links zwischen 100 % rF und 0 % rF, rechts zwischen 75 % rF und 33 % rF.

Der Realteil der Dielektrizitätszahl ε' zeigt für eine geringe Luftfeuchte von 0 % einen Verlauf mit schwacher Relaxation, wie bereits in Abschnitt 4.2.3.2 diskutiert. Für hohe Luftfeuchtigkeit von 100 % zeigt sich allerdings eine starke Relaxation. Man erkennt in Abbildung 4-32 den stark abfallenden Verlauf des Realteils bis 10^2 Hz bzw. 10^1 Hz. Dieser Abfall zeigt sich auch im Imaginärteil der Permittivität. Als Erklärung ist auch hier ein Polarisierungseffekt denkbar, der sich aufgrund der im Gegensatz zu den anderen Kompositen aufgrund von Partikelgrößenverteilung und Verteilung der Partikel in der Matrix unterscheidet. Noch deutlicher ist jedoch die Zunahme der Leitfähigkeit, die sich bei 0 % rF im Bereich von 10^{-13} bis 10^{-14} S/cm bewegt, bei 100 % rF jedoch um etwa vier Größenordnungen höher, bei 10^{-10} bis 10^{-9} S/cm liegt. Bei alternierender Messung zwischen 75 % rF und 33 % rF zeigt sich das gleiche Verhalten in abgeschwächter Form. Es ist bei niedriger Luftfeuchte von 33 % rF ein Abfallen des Realteils der Permittivität auf einen Wert vergleichbar dem der Matrix zu beobachten, der sich unter 75 % rF wieder vollständig erholt. Insgesamt ist die Wasseraufnahme jedoch geringer, sodass sich der Realteil der Permittivität um etwa 30 % und die Leitfähigkeit nur im Rahmen einer

Größenordnung verschiebt. Es zeigt sich, dass der Einfluss der Luftfeuchte auf die dielektrische Funktion reversibel ist. Die Abweichungen zwischen den einzelnen Konditionierungszyklen sind durch experimentelle Parameter, wie z. B. den Anpressdruck der Kontaktierung während der Messung, sowie eventuell eine geringe irreversible Wasserakkumulation im Material zu erklären, die in den gravimetrischen Untersuchungen nicht detektiert wurde. Da die gemessenen Wasseraufnahme zwar in Relation zum Füllstoffgehalt groß war, absolut jedoch nur im Bereich weniger Volumenprozent lag, ist nicht direkt nachvollziehbar warum ihr Einfluss auf das dielektrische Verhalten der Probe derart groß ist. Zieht man hingegen dazu in Betracht, dass nur der Füllstoff die Feuchtigkeit aufnimmt und das das aufgenommene Wasser effektiv nur ein kleineres Volumen des gesamten Komposits, nämlich den Bereichen reich an Poly-6,5-ammoniumiodid, beeinflusst, kann die Änderung der Leitfähigkeit in den Ionen-Domänen das Relaxationsverhalten des gesamten Films dominieren. Bis hin zu einem durchgehend leitfähigen Bereich an einzelnen Stellen des Films zwischen den kontaktierten Oberflächen, was sich dann in den Steigerungen der Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen äußert. Die auftretende Relaxation kann dann als starker Polarisierungseffekt in den nicht kontaktierenden Bereichen erklärt werden.

Damit zeigt sich in den dielektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Umgebungsfeuchte ein mit vermehrter Wasseraufnahme zunehmender Leitfähigkeitsbeitrag, der zwar nicht in allen Fällen zu signifikanten Leitfähigkeiten der Polymerfilme führte, jedoch durch indirekte Effekte wie stärkere Ladungsträgerbeweglichkeit und Größe der leitenden Domänen das elektromechanische Verhalten merklich beeinflusst.

4.3.2 Poly-6,5-ammoniumiodid als Sensorschicht

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Eigenschaften von Poly-6,5-ammoniumiodid von der Umgebungsfeuchte eignen sich die gefertigten Komposite nur bedingt. Zum einen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den unterschiedlichen Potentialen zur Wasseraufnahme von Füllstoff und Matrix ein, zum anderen ist die Geschwindigkeit der Aufnahme maßgeblich durch die Diffusion durch die Matrix bestimmt. Dies legt den Einsatz von reinem Poly-6,5-ammoniumiodid als Feuchtesensor nahe. Grundsätzlich sind Sensorschichten aus Ionen bekannt, allerdings ist der Prozess um leistungsfähige Schichten aus anderen aliphatischen Ionen zu gewinnen ungleich aufwendiger.^[106] Generell wäre für Iodid als Gegenion eine geringere Feuchtigkeitsabhängigkeit zu erwarten.^[107] Um das Potential dieses Materials

dahingehend zu evaluieren, wurde in einem gesonderten Aufbau (Abschnitt 6.2.2) eine aus Lösung aufgebrauchte Schicht aus Poly-6,5-ammoniumiodid und deren dielektrischen Eigenschaften mittels einer im Substrat befindlichen, interdigitierenden Elektrode vermessen. Abbildung 4-33 zeigt exemplarisch die gesamte Dynamik eines Frequenzspektrums der Leitfähigkeit über eine Messung einer bei 100 % rF konditionierten Probe in einer Umgebungsfeuchte von 0 % rF.

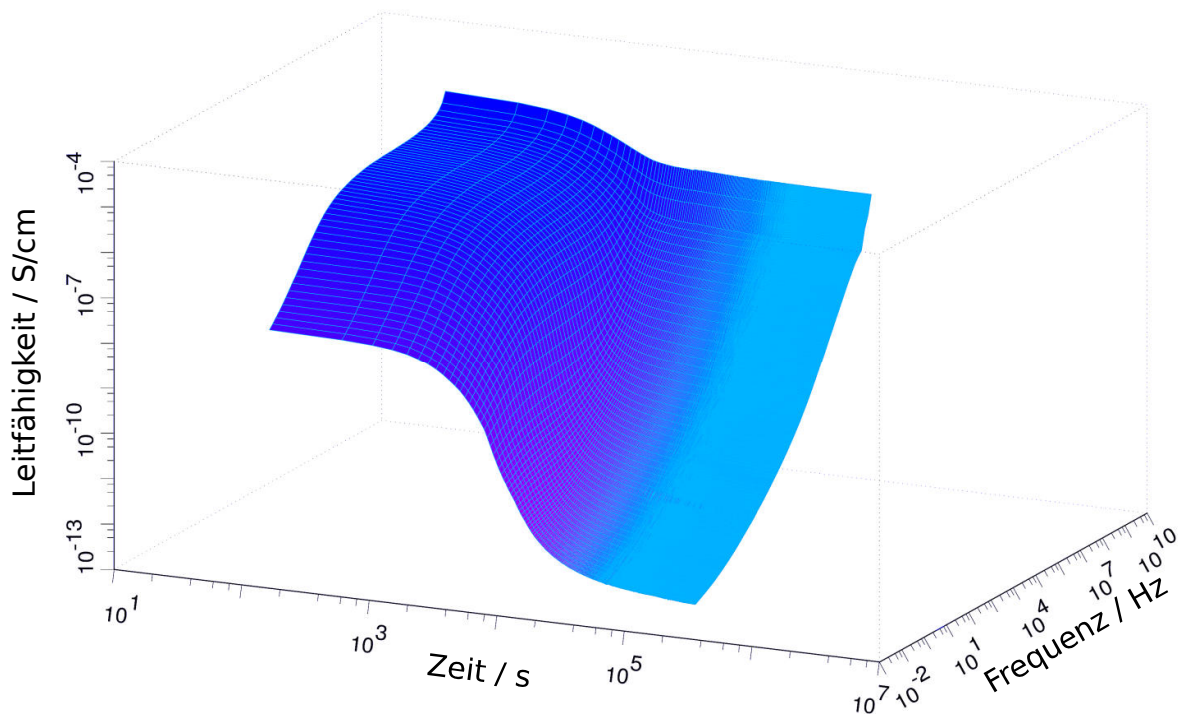


Abbildung 4-33 Dynamik des Frequenzspektrums der Leitfähigkeit von Poly-6,5-ammoniumiodid bei 0 % rF nach vorheriger Konditionierung bei 100 % rF.

Die getrocknete Schicht wurde dabei zunächst bei 100 % rF bis zum Gleichgewicht konditioniert und dann in eine Umgebung mit 0 % rF gebracht. Dabei wurde in regelmäßigen Abständen das dielektrische Frequenzspektrum erfasst. Aus der Veränderung des Leitfähigkeitsspektrums bei unterschiedlichen Zeitpunkten, gezeigt in Abbildung 4-34, kann man so die Dynamik der Wasseraufnahme beobachten. Nach etwa einer Stunde (3360 s) weicht der Verlauf der Leitfähigkeit um eine Größenordnung von den Werten zu Beginn ab. Nach etwa zehn Stunden ist das Material im Gleichgewicht und die Werte bleiben konstant. Die Leitfähigkeit beträgt dann nur noch etwa $5 \cdot 10^{-11}$ S/m. Gleichzeitig bewegt sich die kritische

Frequenz ω_c zunehmend zu niedrigeren Frequenzen.

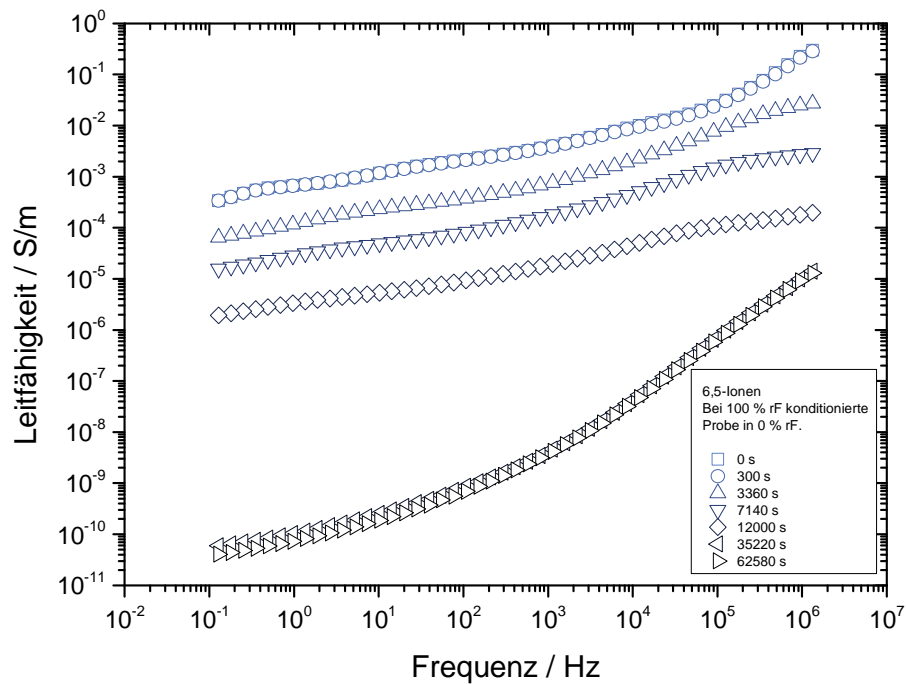


Abbildung 4-34 Frequenzverlauf der Leitfähigkeit nach unterschiedlich langer Konditionierung bei einer Umgebungsfeuchte von 0 % rF

Für alle Frequenzen zeigt das Material einen deutlichen Einfluss der Umgebungsfeuchtigkeit auf die Leitfähigkeit, wobei der überstrichene Leitfähigkeitsbereich unterhalb der kritischen Frequenz im trockenen Zustand ($f_c = 10^3 \text{ Hz}$) maximal ist und etwa 7 Dekaden beträgt.

Dabei ist das zeitabhängige Verhalten für alle Frequenzen vergleichbar. Betrachtet man den Verlauf der Leitfähigkeit gegen die Zeit für einzelne Frequenzen, wie Abbildung 4-35 zeigt, erkennt man keine entscheidenden Unterschiede im zeitabhängigen Verhalten der einzelnen Messkurven. Der Übergang in einen konstanten Wert der Leitfähigkeit zeigt naturgemäß die gleiche Dispersion, die sich auch aus den Frequenzspektren ergibt.

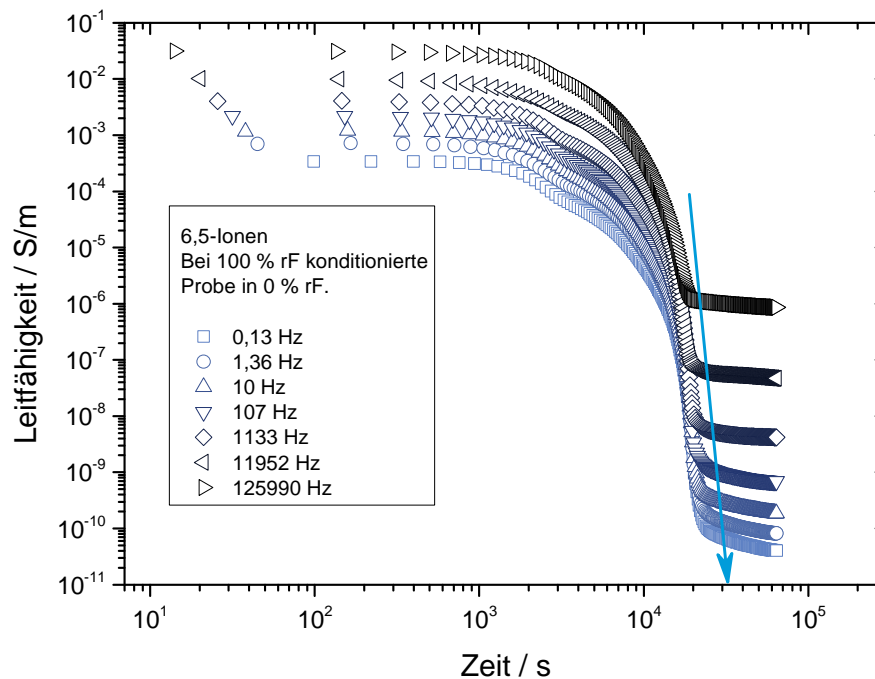


Abbildung 4-35 Leitfähigkeitsverlauf gegen die Zeit bei 0 % rFe

Um die Reversibilität, welche ein wichtiger Parameter für die Eignung von Poly-6,5-ammoniumiodid als Feuchtesensor darstellt, zu untersuchen, wurde die Schicht zunächst bei 0 % rF konditioniert, um dann unter 100 % rF zeitabhängig vermessen zu werden. Aus den beiden unabhängig voneinander gewonnenen Datensätzen kann man nun eine kombinierte Darstellung des vollständigen Verlaufs der Leitfähigkeit gegen die Zeit bei alternierender Umgebungsfeuchte erstellen. Die in Abbildung 4-36 gezeigte Auftragung zeigt zunächst einen frequenzabhängigen Leitfähigkeitswert im Bereich von 10^{-1} bis 10^{-2} S/m. Innerhalb von etwa 6 h fällt dieser Wert, je nach Frequenz, um etwa 5 - 7 Dekaden auf einen konstanten Wert ab. Diese starke Veränderung der Leitfähigkeit kann eine Erklärung für die deutliche Verschiebung der Relaxationszeit sein, die in Abschnitt 4.3.1 (siehe Abbildung 4-31) diskutiert wurde. Mit leichtem Versatz, aufgrund einer zeitlichen Differenz zwischen Änderung der Umgebungsbedingungen und Messbeginn, entwickelt sich die Leitfähigkeit unter einer Atmosphäre mit 100 % rF innerhalb von etwa 5 h wieder vollständig zum Ursprungswert.

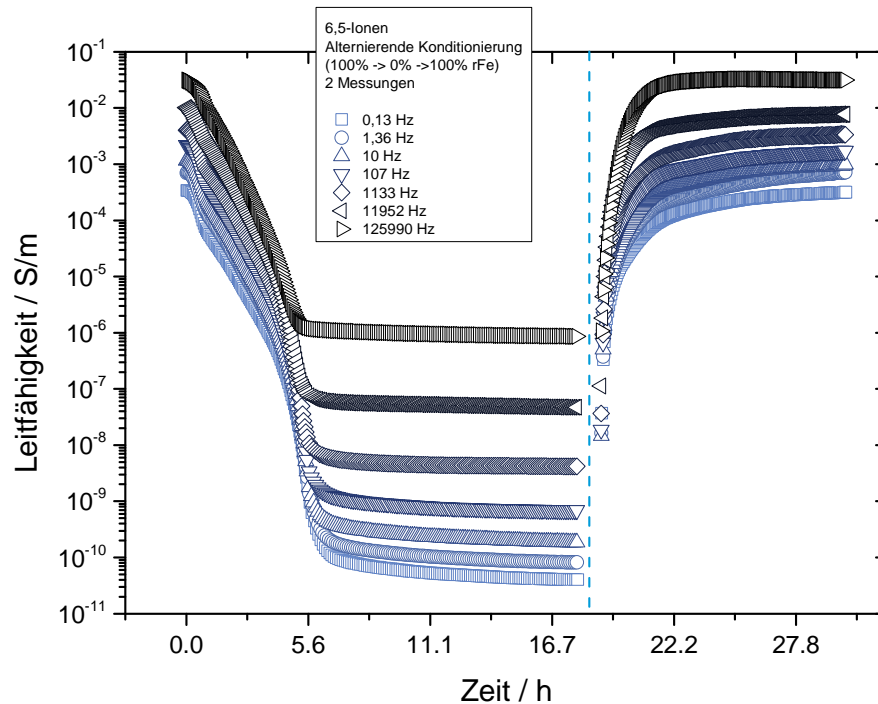


Abbildung 4-36 Dynamik der Leitfähigkeit von Poly-6,5-ammoniumiodid bei alternierender Umgebungsfeuchtigkeit. Die Proben wurden zunächst bei 100 % rF konditioniert, dann in eine Atmosphäre mit 0 % rF gebracht und periodisch vermessen. Die gleichen Proben wurden dann in einem zweiten Experiment erneut in eine Atmosphäre mit 100 % rF gebracht und wieder periodisch vermessen. Die gestrichelte Linie gibt den Bruch zwischen beiden Datensätzen an.

Interessanterweise sind die Verläufe der Leitfähigkeit bei Feuchtaufnahme und Trocknung asymmetrisch. Die quantitative Übereinstimmung ist bemerkenswert, da die Sensorschichten nicht defektfrei aus Lösung aufgebracht werden konnten und sich in ihrer Gestalt durch das Quellen veränderten. Trotz dieser Veränderung der Geometrie konnten identische Gleichgewichtswerte ermittelt werden, was zeigt, dass der Film seine Sensoreigenschaft auch bei kleinen Defekten nicht einbüßt. Entgegen der ersten Einschätzung zeigte Poly-6,5-ammoniumiodid somit sehr gute Sensoreigenschaften und zeichnet sich durch eine simple und gegen Beschädigungen robuste Präparation aus.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass Poly-6,5-ammoniumiodid sowohl in Reinform, als auch im Komposit mit RT625, eine deutliche Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von der Umgebungsfeuchte zeigt. Bei den Kompositen konnte eine dramatische Verschiebung der Polarisationsrelaxation zu höheren

Frequenzen beobachtet werden. Dies war mit einem zunehmendem Leitfähigkeitsbeitrag im Imaginärteil der dielektrischen Funktion verknüpft. Für die elektromechanischen Eigenschaften bedeutet dies, dass ein zunehmender Anteil der elektrischen Energie in Ladungsträgerbewegungen und Wärme dissipiert und somit nicht in mechanische Auslenkung gewandelt wird. Diese Veränderung wird nicht durch die mechanische Erweichung des Materials durch die Wasseraufnahme ausgeglichen. Somit bietet das beobachtete Verhalten eine mögliche Erklärung für die im elektromechanischen Verhalten beobachteten Abweichungen (siehe Abschnitt 4.2.4).

Poly-6,5-ammoniumiodid als Reinstoff zeigt hingegen eine unerwartet direkte und gleichmäßige Leitfähigkeitsveränderung in Abhängigkeit eines variierenden Feuchtigkeitseinflusses zwischen 0 % und 100 % rF. Die Leitfähigkeit der Schicht verändert sich über einen Bereich von 5 - 7 Dekaden innerhalb einer kurzen Zeitspanne von sechs Stunden. Dabei sind die Werte im Gleichgewicht vollständig identisch, die Quellung bzw. Trocknung also reversibel. Hinzukommt, dass die Beschädigungen des Films keinen signifikanten Einfluss auf die Werte zeigten, sich das Material also als robuste Sensorschicht eignet. Dies sind insgesamt bessere Sensoreigenschaften als sie bisher bei anderen aliphatischen Ionen beobachtet wurden, zumal sich die Herstellung und Präparation der Materialien im Vergleich deutlich einfacher gestaltet.

4.4 Eigenschaften des Poly-6,5-ammoniumiodid-graft-PDMS

Um die mögliche Eignung des neuen Copolymers als Aktormaterial zu bewerten, wurden zunächst die grundlegenden thermischen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften von Poly-6,5-ammoniumiodid-graft-PDMS untersucht. Die Durchbruchfeldstärke und das elektromechanische Verhalten ließen sich, in Ermangelung dünner Schichten, nicht direkt erheben und wurden daher nur als berechnete Größen erhoben.

4.4.1 Mechanische Eigenschaften

Das dynamisch-mechanische Verhalten des Copolymers wurde mittels frequenzabhängiger Messungen des Schermoduls bei drei diskreten Frequenzen ermittelt. Abbildung 4-37 zeigt den Verlauf des Realteil des komplexen Schermoduls G' .

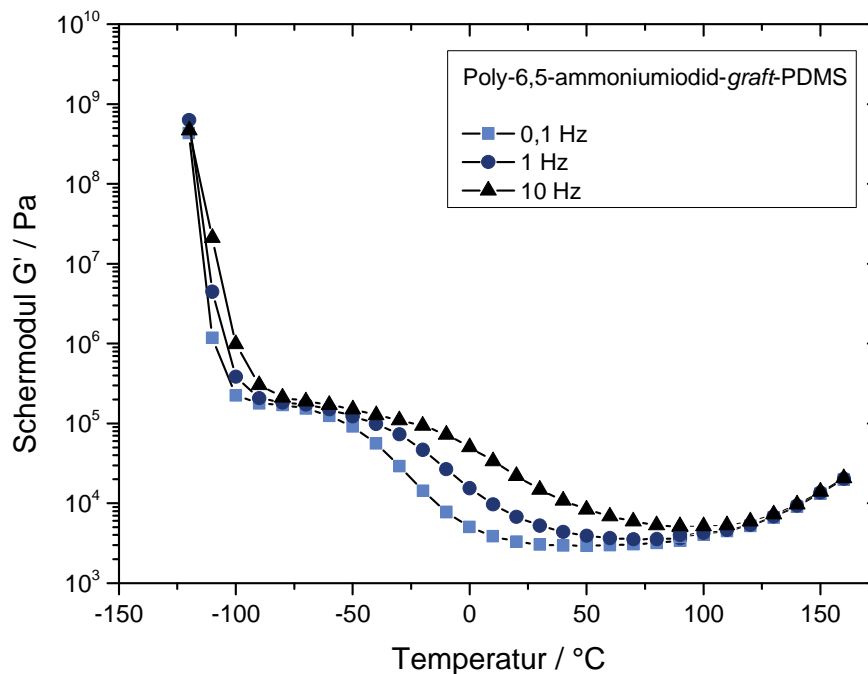


Abbildung 4-37 Realteil des Schermoduls von Poly-6,5-ammoniumiodid-graft-PDMS bei unterschiedlichen Frequenzen.

Betrachtet man den Verlauf von G' gegen die Temperatur, erkennt man zunächst bei einer Temperatur von etwa -100 °C einen Übergang, bei welchem es sich vermutlich um einen Glasübergang des PDMS-Anteils des Copolymers handelt. Der Wert für G' beträgt für diese Temperatur etwa 1,8 - 2 MPa, unabhängig von der

Frequenz. Ein zweiter deutlicher Übergang beginnt bei etwa -50 °C und endet bei etwa 80 °C, wobei der Temperaturverlauf eine starke Frequenzabhängigkeit zeigt. Der Verlauf überstreicht einen Temperaturbereich von etwa 100 °C, wobei sich der Übergang mit zunehmender Frequenz zu höheren Temperaturen verschiebt. Bei diesem Übergang kann es sich um einen Übergang der Ionensegmente handeln, evtl. durch akkumuliertes Wasser beeinflusst. Diese Effekte lassen sich ohne weitere Experimente jedoch nicht eindeutig zuordnen. Ab etwa 100 °C ist keine merkliche Frequenzabhängigkeit mehr zu erkennen und der Verlauf steigt in guter Näherung linear mit der Temperatur, ein typisch entropieelastisches Verhalten. Die im Gummiplateau erhaltenen Werte für den Realteil des Schermoduls G' liegen für die Temperatur von 100 °C bei etwa 4 – 5 kPa, für Raumtemperatur liegen sie, je nach Frequenz, bei 3 – 14 kPa. Unter Annahme einer Querkontraktionszahl ν von 0,5 ergibt sich für den Elastizitätsmodul somit ein Wert von etwa 10 – 50 kPa.

Quantitativ befindet sich das Copolymer damit in einem, für DEA-Anwendungen interessanten, Bereich. Allerdings ist für einen Einsatz bei Raumtemperatur die starke Dispersion der mechanischen Eigenschaften problematisch.

4.4.2 Dielektrische Eigenschaften

Das Spektrum der dielektrischen Funktion des Copolymers ist in Abbildung 4-38 gezeigt. Der niederfrequente Plateauwert für den Realteil der Permittivität bei 10 Hz ϵ' beträgt 2,88 und liegt damit in der Größenordnung von PDMS. Es ist eine sehr schwache Relaxation bei etwa 10^3 Hz zu erkennen, bei der es sich vermutlich um eine Polymerrelaxation des PDMS-Segments handelt, da diese auch bei reinem PDMS auftritt. Der für niedrigere Frequenzen unter etwa 10 Hz erkennbare Anstieg auf $\epsilon' \approx 100$ führt sich auf Elektrodenpolarisation zurück, was sich auch aus der Steigung des Anstiegs des Imaginärteils der dielektrischen Funktion ablesen lässt, die kleiner als minus eins ist. In der Darstellung von ϵ'' ist weiter noch ein deutlicher Leitfähigkeitsbeitrag zu erkennen, dieser spiegelt sich in der Auftragung des Realteils der komplexen Leitfähigkeit σ' wieder, wo unterhalb einer kritischen Frequenz $f_c = 4 \cdot 10^4$ Hz ein Plateau zu erkennen ist. Der Gleichstromleitfähigkeitswert liegt nach der BNN-Beziehung damit bei etwa $3 \cdot 10^{-10}$ S/cm. Quantitativ auswerten lässt sich das Spektrum nicht, da die signifikanten Bereiche der Relaxation von den Leitfähigkeits- und Polarisationsphänomenen deutlich überlagert werden.

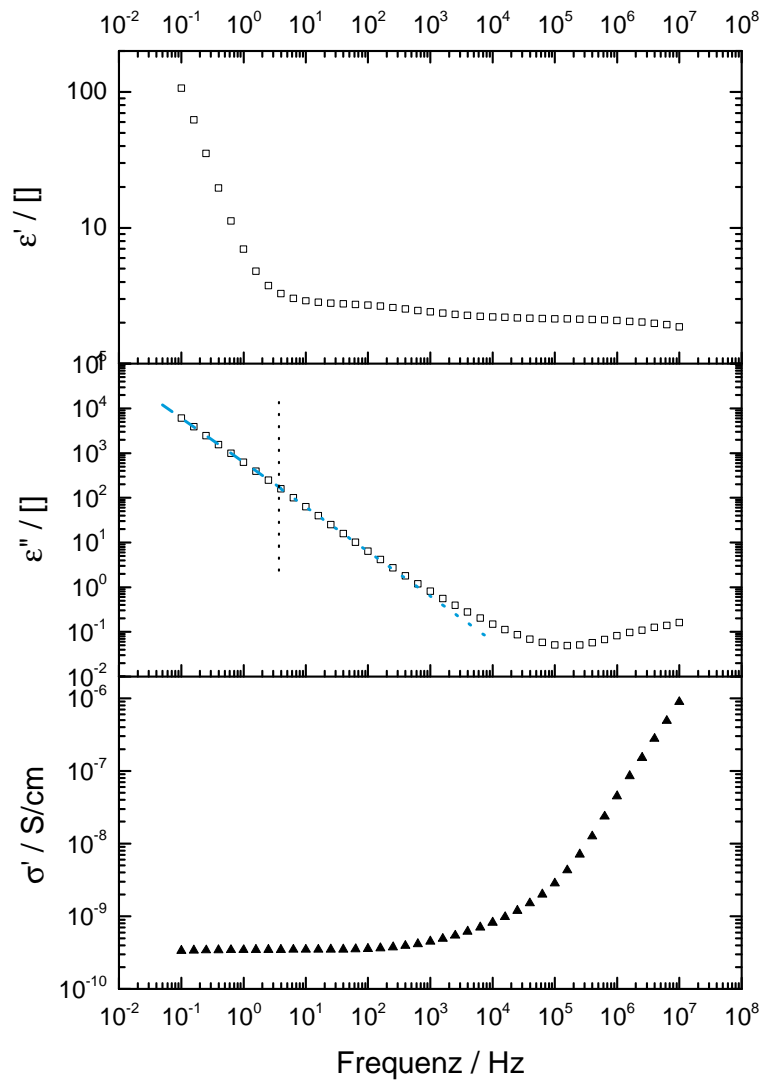


Abbildung 4-38 Dielektrische Eigenschaften von Poly-6,5-ammoniumiodid-graft-PDMS

Fasst man die Ergebnisse der dielektrischen Untersuchung an PAI-graft-PDMS zusammen, ist zu sagen, dass das Copolymer die dielektrischen Eigenschaften von PDMS in Kombination mit denen eines Ionenleiters bzw. nichtohm'schen Leiters zeigt. Das Material hat bei hohen Frequenzen und mittleren Frequenzen (bis etwa 10 Hz) eine relativ niedrige Permittivität, die erst bei niedrigen Frequenzen aufgrund von Polarisierungseffekten und Leitfähigkeitsbeiträgen ansteigt. Dieser Leitfähigkeitsbeitrag ist als Plateau in der Darstellung von $\sigma'(f)$ zu erkennen. Damit sind die dielektrischen Eigenschaften gegenüber PDMS als Homopolymer leicht verbessert. Die Leitfähigkeit liegt in einer vergleichbaren Größenordnung wie für die der Komposite und sollte somit auf Akteuranwendungen keinen entscheidenden Einfluss haben.

4.4.3 Berechnung der elektromechanischen Eigenschaften

Aus den mechanischen und dielektrischen Daten lässt sich das elektromechanische Verhalten abschätzen. Analog zu den Betrachtungen in Abschnitt 4.2.4.1 wird dazu gemäß Gleichung (41) ein theoretischer Wert für den elektromechanischen Koeffizienten κ errechnet. Tabelle 7 zeigt die zusammengefassten Werte.

Tabelle 7 Zusammenfassung der elektromechanischen Eigenschaften von Poly-6,5-ammoniumiodid-graft-PDMS

Bezeichnung	$\varepsilon' \approx \varepsilon_r$ bei 10 Hz	Y / MPa	κ / $10^{-5} (\text{MV/m})^{-2}$
			berechnet
PAI-graft-PDMS	2,88	0,01 - 0,05	25 - 128

Für die gemessenen Parameter erhält man einen Wert von $\kappa = 25 - 128 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{MV}}{\text{m}}\right)^{-2}$ bei Raumtemperatur. Der Wertebereich ergibt sich auf Grund der Frequenzabhängigkeit des Elastizitätsmoduls. Damit liegen die erreichbaren elektromechanischen Koeffizienten von PAI-graft-PDMS etwa eine bis zwei Größenordnungen oberhalb der typischerweise mit Silikonelastomeren erreichten Werte. Diese Leistungsfähigkeit geht jedoch vollständig auf den niedrigeren Elastizitätsmodul zurück, da sich die Permittivität im Rahmen der Untersuchungen nicht verändert hat. Für sehr kleine elektrische Frequenzen verändert sich die Permittivität jedoch radikal, weshalb ein in diesem Bereich deutlich veränderter elektromechanischer Koeffizient denkbar ist.

Eine vollständige Bewertung der Eignung des Materials als DEA ist nur nach weiterführenden experimentellen Arbeiten, vor allem zur Durchbruchsspannung und zum elektromechanischen Verhalten, möglich. Hierzu ist es erforderlich ein Verfahren zu erarbeiten, um PAI-graft-PDMS in Form dünner Filme zu erhalten. An diesem Punkt lässt sich jedoch das Konzept der Ionen-Silikon-Copolymere als grundsätzlich erfolgversprechend betrachten, da das Material in seinen grundlegenden Eigenschaften alle notwendigen Voraussetzungen zum Einsatz als DEA zeigt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen und Ergebnisse der Charakterisierung der aus der Synthese erhaltenen Materialien sowie deren Komposite mit PDMS werden in diesem Abschnitt zusammengefasst. Daraufgehend werden mögliche Ansätze für weitere Arbeiten diskutiert.

5.1 Fazit

Übergeordnetes Ziel war es Stoffe aus der Gruppe der Ionene als neue Materialien für den Einsatz in DEA zu evaluieren. Dabei sollte zunächst auf Basis eines Füllstoffansatzes die Eignung von Ionen als Füllstoff ermittelt werden. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen sollten dann Ionene als neue Copolymere auf ihre Eignung als EAP untersucht werden.

Es wurden die theoretischen Grundlagen der Materialoptimierung diskutiert und wichtige Einflussgrößen auf das elektromechanische Verhalten der Stoffe identifiziert. Des Weiteren wurden die notwendigen physikalischen Zusammenhänge erläutert, die für die elektromechanische Charakterisierung relevant sind.

Für den Einsatz als DEA wurde das etablierte Matrixpolymer Elastosil® RT625 als Ausgangspunkt gewählt, aus welchem durch Mischung mit verschiedenen dargestellten Ionen und Ionen-Copolymeren Komposite erzeugt wurden. Dabei wurden mehrere neue Ionen-Siloxan-Copolymere dargestellt, von denen sich nur Poly-6,5-ammoniumiodid-*graft*-PDMS für die weiteren Untersuchungen als geeignet herausstellte. Dieses Copolymer wurde in dieser Arbeit erstmals auf seine Eignung für den Einsatz in DEA hin evaluiert.

Durch die Untersuchungen der gewonnenen Komposite konnte gezeigt werden, dass der Ansatz der Permittivitätssteigerung mit Hilfe von aliphatischen Ionen als nichtohmsche, leitende Füllstoffe zu einer Erhöhung der relativen Permittivität führte und somit erfolgreich war. Die maximal erreichte Permittivitätssteigerung betrug 36 % bei einem Füllgrad von 8 m%. Elastomere Komposite mit siloxanmodifizierten Ionen ließen sich aufgrund der durch Endgruppen und Nebenprodukte gestörten Vernetzung des Matrixpolymers nicht erzeugen. Generell erweist sich die Dispergierung des Füllstoffs in den Präpolymeren der Matrix als kritischer Schritt zur Herstellung leistungsfähiger Kompositschichten, da sich

Agglomerate und Fehlstellen negativ auf die Eignung als Aktormaterial auswirken. Trotz der verbesserten dielektrischen Eigenschaften führte die Modifikation mit Füllstoffen auch zu einer Verschlechterung der Durchbruchsspannung, sowie der mechanischen Eigenschaften. Letztere betrafen vor allem die verminderte Reißdehnung, sowie der erhöhte Elastizitätsmodul. Alle beobachteten Effekte waren aufgrund der physikalischen Zusammenhänge zu erwarten, das Maß in dem sich die Eigenschaften verschlechtern ist jedoch mit den theoretischen Modellen nicht zu erklären. Die auftretenden Effekte sind dabei gegenläufig, sodass die verbesserten dielektrischen Eigenschaften mit einer verminderten Durchbruchsspannung einhergehen, sich aber positiv auf die elektromechanischen Eigenschaften auswirken. Gleichzeitig wirken die Versteifung und der erhöhte Elastizitätsmodul sich positiv auf die Durchbruchsspannung aus, führen jedoch zu einer Verschlechterung der elektromechanischen Eigenschaften. Die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften überwiegt schließlich und führt dazu, dass es zu keiner Verbesserung des elektromechanischen Verhaltens der Komposite im Vergleich zum Matrixmaterial kommt.

Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften der eingesetzten Ionen-Füllstoffe erwies sich die Umgebungsfeuchte als ein relevanter Parameter und ihr Einfluss wurde speziell evaluiert. Die reversible Wasseraufnahme wurde dabei mit frequenzabhängigen Leitfähigkeitsmessungen verfolgt und ein Machbarkeitsnachweis von Feuchtesensoren aus dünnen Filmen aus Poly-6,5-ammoniumiodid geführt.

Auf der bestehenden Synthesereaktion aufbauend, wurde ein bisher nicht literaturbekanntes Copolymer, Poly-6,5-ammoniumiodid-*graft*-PDMS, dargestellt. Mit dem neuen Ionen-Siloxangraftpolymer wurde eine bisher unbeachtete Klasse von Polymeren erstmals auf ihren möglichen Einsatz als DEA untersucht und aus den erhaltenen mechanischen und dielektrischen Daten Schlüsse auf die möglichen elektromechanischen Eigenschaften gezogen. Erste Abschätzungen des elektromechanischen Koeffizienten κ dazu sind positiv zu bewerten. Eine abschließende Einschätzung ist jedoch ohne weitere experimentelle Daten nicht möglich, da hierzu Dünnschichten erzeugt werden müssen.

Bezogen auf das Konzept für DEA ist also zusammenzufassen, dass aliphatische Ionene als Füllstoffe in PDMS zwar grundsätzlich zur Erhöhung der Permittivität führen, sekundäre Effekte auf den Elastizitätsmodul jedoch überwiegen und sich so insgesamt keine Verbesserung der aktorische Leistung erzielen lässt. Dieses

Ergebnis ist auch bei anderen harten Füllstoffsystemen zu beobachten,^[60, 104-105, 108] wird aber vielfach in der Literatur nicht klar herausgestellt. Eine Modifikation der Füllstoffe zur verbesserten Dispergierung und Homogenisierung gelang zwar, die Erzeugung von Kompositen war aufgrund der gestörten Vernetzungsreaktion des Matrixpolymers nicht erfolgreich, da sich keine selbsttragenden Filme erzeugen lassen. Aufbauend auf den Strukturmotiven des Füllstoff-Matrix-Systems wurde ein neues Copolymer dargestellt. Dieses Copolymer zeigt sich in ersten Untersuchungen als sehr aussichtsreich für die Anwendung als DEA und bietet somit einen Einstieg für weiterführende Untersuchungen in eine noch kaum untersuchte Gruppe von elektroaktiven Polymeren.

5.2 Weitere Arbeiten

Aus den Erkenntnissen der Charakterisierung der Ionen-Komposite lässt sich die Dispergierung als kritischer Schritt in der Erzeugung leistungsfähiger Aktormaterialien identifizieren. Viele der negativen Einflüsse auf elektrische und mechanische Eigenschaften ließen sich mit inhomogener Verteilung der Füllstoffe in den Filmen bzw. starker Agglomeratbildung in Verbindung bringen. Durch alternative mechanische Dispergiervverfahren, wie z. B. Dissolver oder Perlmühlen, sind homogenere Ausgangsmischungen zugänglich. Einen weiteren Ansatz bietet das Einarbeiten von Additiven zu Verbesserung der Mischungseigenschaften, was aber aufgrund möglicher Wechselwirkungen mit den restlichen Komponenten nicht ohne weitere Untersuchungen denkbar scheint.

In Bezug auf das neue Material Poly-6,5-ammoniumiodid-graft-PDMS ist es für weitere elektromechanische Untersuchungen notwendig andere filmverarbeitende Verfahren experimentell zu überprüfen oder die Filmbildungseigenschaften durch weitere Modifikation zur verbessern. Für eine vollständige Charakterisierung in Bezug auf Aktoranwendungen und für beispielsweise Langzeitversuche an Einzelschichtaktoren sind dünne Filme unterhalb von 200 µm erforderlich. Diese lassen sich möglicherweise in Gieß- oder Rakelverfahren aus viskosen Vorpolymerisaten gewinnen, die nach dem Aufbringen endgültig aushärten.

Deutlich mehr Raum für weitere Arbeiten bietet das Variieren der Struktur motive der Ionen-Siloxan-Copolymere, um neue modifizierte Ionen-Siloxan-Elastomere darzustellen. Durch Variation der α,ω -Diamine und der α,ω -Dihalogenide und durch Auswahl von Polysiloxan-Derivaten mit unterschiedlichem Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilungen lassen sich vor allem die mechanischen

Eigenschaften über einen weiten Bereich alternieren. Bereits durch Anpassung der Edukte ist so im Rahmen dieser Syntheseroute noch eine Vielzahl von verschiedenen Strukturen denkbar.

6 Experimentalteil

Chemikalien

An dieser Stelle sind die eingesetzten Chemikalien, sowie ihre Bezugsquellen/Herstellen aufgeführt. Soweit nicht anders angegeben wurden die Substanzen wie erhalten eingesetzt.

Edukte

Als Edukte zur Ionenpolymerisation wurden 1,5-Diodopentan (97 %, ABCR GmbH & Co. KG), *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-propandiamin (Sigma-Aldrich Chemie GmbH), *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-diaminohexan (98 %, ABCR GmbH & Co. KG) verwendet. Als Makromonomere der Ionen-Siloxancopolymere wurden bisaminopropylterminiertes Polydimethylsiloxan ($M_w = 3000$ g/mol, ABCR GmbH & Co. KG), dimethylterminiertes Polydimethylsiloxan (*DMS-N12*, >95 %, $M_w = 1500 - 7000$ g/mol, Gelest, Inc.) und Chloropropylmethylsiloxan-co-dimethylsiloxan (14 - 16 % Chloropropylmethylsiloxan, 84 - 86 % Dimethylsiloxan, LMS-152, >95 %, $M_w = 7500 - 10000$ g/mol, Gelest, Inc.), eingesetzt. Weiter wurde Kaliumiodid (>99 %, p. A., Acros Organics) eingesetzt.

Lösemittel

Es wurden Chloroform (99,9 %, HPLC-Grade, Carl-Roth GmbH), Isopropanol (99,9 %, Premium, Sasol) sowie Aceton, Toluol und Acetonitril (jeweils bezogen von VWR International GmbH) eingesetzt. Wasser wurde entionisiert verwendet.

6.1 Synthetische Arbeiten

In diesem Abschnitt sind die Vorschriften der durchgeführten Synthesen sowie die Arbeitsanweisungen zu Kompositherstellung beschrieben.

6.1.1 Darstellung der Ionene (AAV1)

Eine Lösung des Halogenalkans (1 Äq.) in CHCl_3 wird in einem Reaktionskolben vorgelegt. Dazu wird eine Lösung des Alkylamins in CHCl_3 gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss für 6 h auf 70 °C erhitzt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt abfiltriert und mit einer kleinen Menge CHCl_3 gewaschen. Dann wird der erhaltene Niederschlag dreimal mit

Toluol und zuletzt mit Aceton gewaschen. Das restliche Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.

6.1.2 Herstellung Silikonfilme (AAV2)

Die Silikonfilme werden aus den beiden Komponenten im vom Hersteller vorgegebenen Verhältnis von 9:1 hergestellt.

Dazu wird die viskosere Komponente (A) eingewogen und vorgelegt und dann mit der vorgesehenen Menge an Füllstoff versetzt und die Mischung manuell verrührt. Dieses Gemisch wird dann in einem Dreiwalzwerk (80E, EXAKT Advanced Technologies GmbH) mit einem Programm kleiner werdender Spaltmaße (60 µm, 45 µm, 30 µm, 15 µm) homogenisiert, bis das Material völlig gleichmäßig erscheint. Die Umdrehungsgeschwindigkeit wird dabei zwischen 30 U/min und 90 U/min der Mischungsmenge angepasst, betrug allerdings i.d.R. 60 U/min. Bezogen auf die enthaltene Menge Komponente A, wird daraufhin in einem hochwandigen Gefäß Komponente B abgewogen zugesetzt. Die Masse wird erneut manuell verrührt und dann zum Entfernen der während des Mischens eingebrachter Luftblasen im Vakuumofen entgast, bis keine weiteren Blasen mehr aufsteigen. Im Anschluss wird das Gemisch mit einem Kastenraker (ERICHSEN GmbH & Co. KG) mit einer Breite von 90 mm ausgerakelt. Die Spalthöhe entspricht dabei dem doppelten der später gewünschten Filmdicke. Die Filme werden für 24 h bei Umgebungsbedingungen gelagert, bis sie vollständig vernetzt sind.

6.1.3 Synthese der aliphatischen Ionene

Im Folgenden sind die experimentellen Details der durchgeführten Synthesen der eingesetzten aliphatischen Ionene beschrieben.

6.1.3.1 Synthese des Poly-3,5-ammoniumiodid (Poly-(N,N,N',N'-tetramethyl-1,3-diammoniumpropylpentylendiiodid))

Die Darstellung erfolgte nach AAV1 mit 1,5-Diiodopentan (0,595 ml, 0,004 mol, 1 Äq.) und N,N,N',N'-Tetramethyldiaminopropan (0,666 ml, 0,004 mol, 1 Äq.) in CHCl₃.

Ausbeute: 526 mg (0,0002 mol, 26 %) eines weiß bis leicht gelblichen Pulvers. Summenformel: C₁₂H₂₈I₂N₂. Molekulargewicht M_w = 2500 - 3000 g/mol (Endgruppenanalyse). ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ = 3,49 - 3,31 (m, (H, CH₂-NMe₂⁺-CH₂), 2,96 (s, 6H, NMe₂⁺), 2,26 (bs, Endgruppe, 6H, NMe₂-H), 2,16 (s, 2H, NMe₂-CH₂-

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NMe}_2$) 1,88 - 1,75 (m, 4H, $\text{NMe}_2^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1,42 - 1,33 (s, 2H $\text{NMe}_2^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) ppm.

6.1.3.2 Synthese des Poly-6,5-ammoniumiodid (Poly-(N,N,N',N'-tetramethyl-1,6-diammoniumhexylpentyl-diiodid))

Die Darstellung erfolgte nach AAV1 mit 1,5-Diiodopentan (0,595 ml, 0,004 mol, 1 Äq.) und *N,N,N',N'*-Tetramethyldiaminohexan (0,855 ml, 0,004 mol, 1 Äq.) in CHCl_3 mit geringen Mengen Acetonitril (~1 : 0,05). Die Mischung wird nach dem Erhitzen über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Ausbeute: 1017 mg (0,0002 mol, 52 %) eines weiß bis leicht gelblichen Pulvers. Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{I}_2\text{N}_2$. ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ = 3,24 - 3,19 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-NMe}_2^+\text{-CH}_2$), 2,96 (s, 6H, NMe_2^+), 3,17 (s, Endgruppe, 6H, $\text{NMe}_2\text{-H}$), 1,77 - 1,69 (m, 4H, $\text{NMe}_2^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1,36 - 1,33 (s, 3H $\text{NMe}_2^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$) ppm.

6.1.4 Synthese der Copolymere

Im folgenden Abschnitt sind die durchgeführten Synthesen der Ionen-Siloxan-Copolymere beschrieben.

6.1.4.1 Synthese des Polydimethylpentylsiloxan- (Poly-(N,N,N',N'-tetramethyldiammoniumpropylpentyl-diiodid-co-Polydimethylsiloxan))

Die Darstellung erfolgte nach AAV1 mit 1,5-Diiodopentan (0,59 ml, 0,004 mol, 1 Äq.) und dimethylaminoterminiertem Polydimethylsiloxan *DMS-N12* (6,8 ml, 0,004 mol, 1 Äq.) in CHCl_3 mit geringen Mengen Acetonitril (~1 : 0,05). Dabei wurde die Reaktionsmischung nach dem Erhitzen für weitere 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte abweichend von AAV1. Das Produkt wurde als dunkelgelbes Öl zunächst dekantiert, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen und schließlich unter vermindertem Druck destilliert, bis ein beiger bis brauner, wachsartiger Feststoff erhalten wurde.

Ausbeute: 1,93 g (25 % bezogen auf die Masse) bräunlichen, wachartigen Feststoffs. Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{52}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_3$. ^1H NMR (500 MHz, DMSO) δ = 3,33 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-NMe}_2^+\text{-CH}_2$), 3,08 (s, 6H, NMe_2^+), 2,55 (s, Endgruppe, 6H, NMe_2), 1,79 - 1,76 (m, 6H, $\text{NMe}_2^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1,36-1,33 (s, 5H $\text{NMe}_2^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 0,06 - 0,04 (m, SiMe_2) ppm. Aus der Endgruppenanalyse ergibt sich ein Polymerisationsgrad von etwa zwei. Das Molekulargewicht beträgt demzufolge etwa 3000 - 14000 g/mol.

6.1.4.2 Synthese des Tripentylammoniumpropyliodid terminierten Polydimethylsiloxans (Poly-(N,N,N',N'-tetramethyl-1,6-diammoniumhexylpentyl-diiodid-co-Polydimethylsiloxan))

Eine Lösung des aminoterminierten Siloxans (12,24 ml, 0,004 mol, 1 Äq.) wird in CHCl_3 vorgelegt. Dann werden Triethylamin (3,88 ml, 0,028 mol, 7 Äq.) und Diiodopentan (4,17 ml, 0,028 mol, 7 Äq.) im Überschuss zugesetzt. Die Lösung wird für 4 d gerührt und danach unter Rückfluss für 4 h auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die opaque, gelbliche Lösung mit entionisiertem Wasser gewaschen und die organische Phase extrahiert. Das enthaltene Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und als Produkt ein dunkelgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 22,820 g (~95 %) eines dunkelgelb bis braunes Öl. Summenformel: $\text{C}_{42}\text{H}_{90}\text{I}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_3$. ^1H NMR (500 MHz, DMSO) δ = 3,24-3,21 (m, 8H, N^+-CH_2), 3,14-3,10 (m, 6H, $\text{I}-\text{CH}_2$), 1,82-1,76 (m, 6H, $\text{I}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1,68-1,58 (m, 6H, $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1,46 (m, 4H, $\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$), 1,22-1,15 (m, 8H, $\text{I}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$; $\text{Si}-\text{CH}_2$), 0,15-0,05 (m, SiMe_2) ppm.

6.1.4.3 Synthese des Poly-6,5-ammoniumtripropyl terminierten Polydimethylsiloxans

Eine Lösung des 1,5-Diiodopentans (0,993 g, 0,003 mol, 3 Äq.) in CHCl_3 wird vorgelegt. Dann wird das Tripentylammoniumpropyliodid terminierte Polydimethylsiloxan (5,012 g, 0,001 mol, 1 Äq.) zugegeben. Danach wird der Lösung N,N,N',N'-Tetramethyldiaminohexan (0,580 g, 0,003 mol, 3 Äq.) zugesetzt. Die Lösung wird für 3 h unter Rückfluss auf 70 °C erhitzt und danach für 21 h bei RT gerührt. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und einmal mit CHCl_3 und mehrmals mit Aceton gespült. Das verbleibende Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und als Produkt ein dunkelgelber bis bräunlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1,26 g (19 %) eines dunkelgelb bis braunen Feststoffs. Summenformel: $\text{C}_{98}\text{H}_{222}\text{I}_{14}\text{N}_{14}\text{O}_2\text{Si}_3$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 4,23 (s, 32H, NMe_2^+), 3,40 - 3,34 (m, 6H, $\text{CH}_2-\text{NMe}_2^+-\text{CH}_2$), 3,19 - 3,15 (m, 8H, $\text{N}^+(-\text{CH}_2)_4$), 1,91 - 1,81 (m, 8H, $\text{NMe}_2^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1,49 (s, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NMe}_2^+$), 1,39-1,24 (m, 5H $\text{NMe}_2^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 0,05 (s, SiMe_2) ppm.

6.1.4.4 Synthese des Poly-6,5-ammoniumdiodid-graft-polydimethylsiloxan

Eine Lösung von LMS-152 (5,42 g, 0,59 mmol, 1 Äq.) wurde in Aceton vorgelegt und unter Rühren mit Kaliumiodid (3,33 g, 1,18 mmol, 2 Äq.) versetzt und für 48 h bei Raumtemperatur weiter gerührt. Die Reaktionsmischung wurde schließlich filtriert. Aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel unter Vermindertem Druck entfernt und das resultierende rötliche Öl mit Wasser mehrmals gewaschen und schließlich mit CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dann mit unter vermindertem Druck destilliert und das Produkt als ein schwach opakes farbloses Öl gewonnen.

Ausbeute: 4,8 g eines schwach opaken, farblosen Öls. Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{33}\text{IO}_3\text{Si}_2$. ^1H NMR (500 MHz, DMSO) $\delta = 3,28$ (bs, 2H, I- CH_2), 1,75 – 1,65 (m, 2H, I- CH_2 - CH_2), 0,64 – 0,48 (m, 2H, I- CH_2 - CH_2 - CH_2 -Si), 0,1 – 0,08 (m, SiMe), 0,07 (bs, SiMe₂) ppm.

Das iodierte Silikoncopolymer (1 g, 1 Äq.) wird nach AAV1 mit 1,5-Diiodopentan (0,61 g, 11,5 Äq.) und *N,N,N',N'*-Tetramethyldiaminohexan (0,30 g, 0,004 mol, 10 Äq.) in CHCl_3 mit geringen Mengen Acetonitril (~1 : 0,05) umgesetzt. Abweichend von AAV1 wird das Produkt als farbloses Öl erhalten, zweimal mit CHCl_3 gewaschen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 1,83 g eines farblosen Öls. Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{53}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_4$. ^1H NMR (400 MHz, D_2O) $\delta = 3,39$ -3,31 (m, 4H, CH_2 -NMe₂⁺- CH_2), 3,08 (s, 6H, NMe₂⁺), 3,04 (s, Endgruppe, 6H, NMe₂-H), 1,82-1,70 (m, 4H, NMe₂⁺- CH_2 - CH_2), 1,40-1,31 (m, 3H NMe₂⁺- CH_2 - CH_2 - CH_2), 0,04 (bs, SiMe₂) ppm.

Nach mehreren Tagen unter Atmosphärenabschluss vergelt das Öl zu einem opaken, gelartigen Feststoff. Der erhaltene Feststoff konnten nicht mehr in Lösung gebracht oder geschmolzen werden.

6.2 Geräte und Methoden

Im folgenden Abschnitt werden die eingesetzten Geräte und Analysemethoden beschrieben und die verwendeten Parameter dokumentiert. NMR-Experimente, sowie thermische Analyseverfahren (TGA, DSC) wurden durch Serviceabteilungen durchgeführt. Die Analyse der Messdaten erfolgte jedoch eigenhändig.

Soweit Experimente unter *definierter Atmosphäre* durchgeführt wurden fanden diese bei einer Temperatur von $23^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$ sowie einer Umgebungsfeuchte von $50\% \pm 10\% \text{ rF}$ statt.

Die Konditionierung bei unterschiedlicher Umgebungsfeuchte erfolgte in Exsikkatoren deren atmosphärische Bedingungen durch ein Gleichgewicht mit Wasser, unterschiedlichen gesättigten wässrigen Salzlösungen bzw. durch ein Trocknungsmittel eingestellt wurden. Die verwendeten Substanzen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8 Zur Einstellung der atmosphärischen Bedingungen verwendete Substanzen mit der jeweils erzielten rel. Luftfeuchte bei 23 °C.

Bezeichnung	rel. Feuchte
Wasser	100 %
Natriumchlorid	75 %
Calciumnitrat	50 %
Magnesiumchlorid	33 %
Phosphorpentoxid	0 %

6.2.1 Computergestützte Partikelanalyse

Zur statistischen Analyse der lichtmikroskopischen Aufnahmen kam eine Bildbearbeitungs- und Bildauswertungssoftware (ImageJ 1.41o, NIH) zum Einsatz. Zur Auswertung wurde die digitale Skala entsprechend dem bekannten Maßstab justiert und ein optisch repräsentativer quadratischer Ausschnitt von etwa 500 µm Kantenlänge gewählt. Dieser wurde zunächst in eine Binärdarstellung überführt, wobei der Schwellenwert manuell bestimmt wurde. Die eigentliche Partikelanalyse erfolgte dann computergestützt automatisch (min. Fläche 1 µm², min. Zirkularität 0,01, Löcher einschließen). Eine exemplarische Darstellung der Einzelschritte findet sich in im Anhang (Abbildung 8-6). Die so erhaltenen Parameter FERET-Durchmesser und Zirkularität wurden in Origin 8.6.0 SR1 (Originlab Corporation) statistisch ausgewertet und dargestellt. Die Klassenanzahl k wurde dabei gemäß der folgenden Gleichung (62) ermittelt,

$$k = \sqrt{n} \quad (62)$$

wobei n die Anzahl der erhobenen Werte darstellt. Den erhaltenen Histogrammen wurde empirisch eine Verteilungsfunktion zugewiesen.

Dabei ist zu beachten, dass die endgültige Verteilung stark von den gewählten Parametern abhängt, da Position des Ausschnitts, Schwellenwert, Bedingungen der Partikelanalyse, Klassengröße bzw. -anzahl und zuletzt Auswahl der Verteilungskurve massiven Einfluss auf die letztendliche Darstellung haben.

Die abgebildete LORENTZ-Verteilung beschrieben durch die in Gleichung (63) dargestellte Funktion zeigte visuell die beste Übereinstimmung.

$$f(x) = y_0 + \left(\frac{2A}{\pi}\right) \left(\frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2}\right) \quad (63)$$

Die angepassten Werte betrugen dabei für $y_0 = 0,83883$, $x_c = 3,11139$, $w = 5,03007$, $A = 6823,39388$.

6.2.2 Dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS)

Für die Messungen der Dielektrizitätszahl wurden etwa 30 × 30 mm große Proben verwendet. Diese wurden beidseitig durch eine Schattenmaske mit einer Goldelektrode beschichtet (SCD 005, Balzer; 30 mA, 120 s). Der Durchmesser der Elektroden betrug 20 mm. Die elektrodierten Proben wurden in die Messzelle (ZGS Alpha Active Sample Cell, Novocontrol GmbH) eingesetzt, welche mit einem Impedanzanalysator (Alpha analyzer, Novocontrol GmbH) verbunden ist. Als Versuchsparameter wurde zum einen die Frequenz der elektrischen Anregung im Bereich von 10^{-2} Hz bis 10^7 Hz variiert, sowie die Temperatur in der Messzelle über eine Gasstromheizung im Bereich von -140 - 100 °C, je nach Versuchsbedingungen, eingestellt. Die Auswertung erfolgte mittels Origin 8.6.0 SR1 (Originlab Corporation). Die komplexe dielektrische Funktion ist dabei definiert als

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad (64)$$

wobei $\varepsilon'(\omega)$ der Realteil und $\varepsilon''(\omega)$ der Imaginärteil der Funktion ist. $\omega = 2\pi f$ ist die Kreisfrequenz.

6.2.2.1 Interdigitierende Elektrodenaufbau

Um Poly-6,5-ammoniumiodid als Reinstoff dielektrisch zu charakterisieren wurde, eine Lösung in Isopropanol auf eine interdigitierende Elektrode aufgebracht. Die Elektrodenfläche betrug 10 × 30 mm. Diese wurde auf einem Objektträger fixiert und mit einem kommerziellen 2-Komponenten-Epoxykleber ein abdichtender Wall um die Elektrodenfläche erzeugt. Innerhalb des so geschaffenen Reservoirs konnte unter Normbedingungen (23 °C, 50 % rF) das Lösemittel verdunsten. Die auf diese Weise gewonnenen Filme, waren etwa 0,5 - 1 mm dick, hart und spröde, mit leicht glänzender Oberfläche. Durch Effekte der Oberflächenspannung der Lösungen und der Welligkeit der Oberfläche, bedingt durch die Fingerelektrode, war ein defektfreie, vollständige Benetzung der Elektrodenfläche nicht möglich. Die beschichteten Elektroden wurden dann über eine Versuchsschnittstelle (ZG4, Novocontrol GmbH)

mit dem einem Impedanzanalysator verbunden und dielektrisch untersucht (vgl. Abschnitt 6.2.2).

Je nach Versuchsgestaltung wurden die Proben vor oder während der Messung in einem Exsikkator über entionisiertem Wasser bzw. Phosphorpentoxid konditioniert.

6.2.2.2 Mathematische Beschreibung der dielektrischen Funktion

Soweit physikalisch sinnvoll wurden die erhaltenen Messdaten der dielektrischen Funktion mit Hilfe einer empirischen Funktion nach HAVRILIAK und NEGAMI angepasst.^[109-110]

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\beta})^{\gamma}} \text{ mit } 0 \leq \beta, \gamma \leq 1 \quad (65)$$

Dabei beschreibt der Parameter ε_{∞} das Verhalten bei hohen Frequenzen, $\Delta\varepsilon$ die Relaxationsstärke, τ_{HN} oder τ die Relaxationsfrequenz, während β und γ Asymmetrien und Abweichungen von der idealen Debye-Funktion wiedergeben.

Dazu wurde Gleichung (65) mittels Origin 8.6.0 SR1 (Originlab Corporation) bzw. Altaxo 4.0 (D. Lellinger) an die erhaltenen Daten angepasst.

6.2.3 Bestimmung der Durchbruchspannung

Zur Bestimmung der Durchbruchspannung wurden Proben von etwa 60 × 60 mm zugeschnitten. Diese wurde zwischen die Elektrodenflächen eines HiPot-Testers (Sefelec) gebracht und durch das Eigengewicht der oberen Elektrode belastet. Beide Elektroden sind zylindrisch und aus poliertem Edelstahl gefertigt. Der Durchmesser der oberen Elektrode beträgt 25 mm, der der unteren 50 mm. Die Kanten sind gerundet, insgesamt folgt der Aufbau damit den Vorgaben aus DIN EN 60243-1 bzw. DIN EN 60243-2. An das so kontaktierte Dielektrikum wurde dann eine ansteigende Gleichspannung angelegt (0,6 kV/s, max. 70 kV). Der Versuch wurde gemäß den Normvorgaben beendet sobald ein Durchbruch festgestellt wurde bzw. der Stromfluss 10 mA überschritt. Die letzte angelegte Spannung wurde als Durchbruchsspannung erfasst. Nach jeder Messung werden die Elektrodenflächen mit Isopropanol von evtl. Rückständen befreit.

6.2.4 Dynamisch-mechanische thermische Analyse (DMTA)

Um den frequenz- und temperaturabhängigen Elastizitätsmodul zu messen wurden Zugversuche mit Hilfe einer DMS 6100 (Seiko Instruments Inc.) durchgeführt. Die Proben wurden manuell als Streifen aus 100 µm dicken Filmen ausgeschnitten. Während der Experimente wurde die Temperatur mit einer Rate von 1 K/min variiert

und der Elastizitätsmodul bei unterschiedlichen Frequenzen zwischen 0,1 Hz und 100 Hz gemessen.

Die Messgrenze dynamischen des Zugversuchs ergibt sich aus einem Formfaktor α , der sich als Quotient aus der Querschnittsfläche der Probe A_q und der Probenlänge l zusammensetzt. Die Auflösungsgrenzen sind dann gegeben durch die folgenden Zusammenhänge:

$$\alpha = \frac{A_q}{1000l} \quad (66)$$

$$Y'_{min} = \frac{10^2}{\alpha} Pa \quad (67)$$

$$Y'_{max} = \frac{10^7}{\alpha} Pa \quad (68)$$

Da die Dicke der Proben festgelegt ist, lässt sich auf den Messbereich nur durch die Breite und Länge der Probe Einfluss nehmen. Die verwendete Probengeometrie betrug $100 \mu m \times 10 mm \times 5 mm$, was zu einem Messbereich von 0,5 MPa bis 50 GPa führt. Laut Hersteller unterliegt dieser Bereich einer gewissen Abweichung, sodass eine sinnvolle untere Messgrenze von 0,55 MPa festgelegt wurde.

Für einzelne Messungen wurden Scherversuche mit Hilfe eines Ares Rheometer (TA Instruments) durchgeführt. Die Proben von RT625 wurden auf Aluminiumplatten mit 20 mm Durchmesser als reaktive Mischung aufgebracht und innerhalb von 24 h bei RT im Gerät ausgehärtet. Die Dicke der vermessenen Probe betrug 1,1 mm. Für die Messung von Poly-6,5-ammoniumiodid-*graft*-PDMS wurde mittels einer 10 mm Stanze ein Probekörper aus einem Block mit einer Dicke von etwa 2 - 3 mm ausgestanzt und diese zwischen 10 mm Platten eingespannt. Überschüssiges Material wurde entfernt. Der Plattenabstand während der Messung betrug 2,3 mm. Während der Experimente die Temperatur mit einer Rate von 1 K/min variiert und bei Frequenzen zwischen 0,1 Hz und 100 Hz gemessen.

Um die Ergebnisse der Schermodulmessungen mit denen der Zugversuche quantitativ zu vergleichen wurden diese gemäß Gleichung (69) umgerechnet.

$$Y = 2G(1 + \nu) \quad (69)$$

6.2.5 EAP-Messplatz

Bei dem verwendeten Messplatz handelt es sich um eine Eigenkonstruktion, die für verschiedene elektromechanische Charakterisierungen genutzt werden kann. Im Weiteren wird der Messaufbau beschrieben, der die transversale Dehnung als Funktion der angelegten Feldstärke ermittelt.

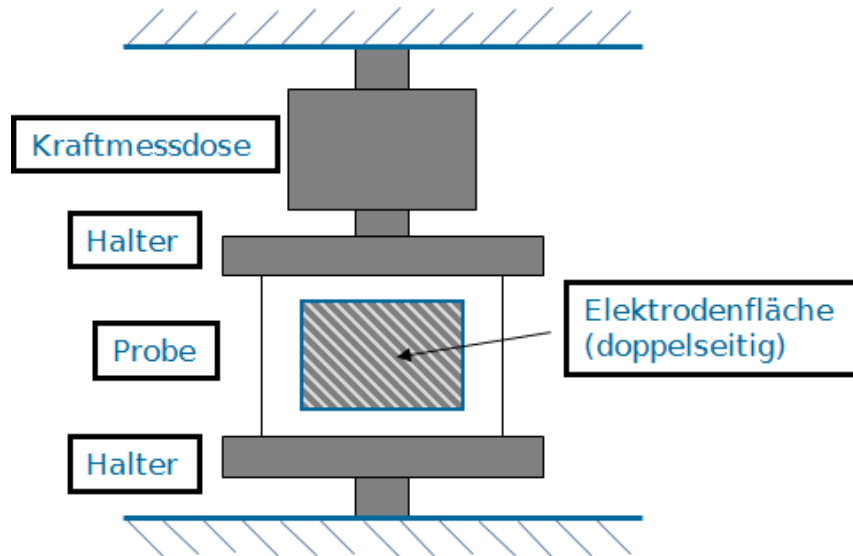


Abbildung 6-1 Schematischer Aufbau des EAP-Messplatz^[11].

Zur Messung wird ein Aktorfilm mittels zwei Probenhaltern zwischen einer Fixierung und einer Kraftmessdose eingespannt. Dabei wird eine kleine Dehnung von etwa 10 % auf das System gebracht. Der Film wird dann beidseitig gegenüberliegend mit einer Silberleitpaste Circuit Works® CW7100 (ITW Chemtronics, USA) manuell elektrodisiert. Unter Anlegen eines elektrischen Feldes kann nun die resultierende Kraft gemessen werden, aus der sich bei Kenntnis der Geometrie die mechanische Spannung bzw. die resultierende Dehnung berechnen lässt. Voraussetzung dafür ist die Kenntnis des Elastizitätsmoduls Y .

$$s_a = \frac{L_0}{Y L_E B z_0} |\vec{K}| \quad (70)$$

Dabei ist s_a die uniaxiale transversale Dehnung, L_0 die Ursprungslänge des Films, die L_E die Ursprungslänge und B_E die Ursprungsbreite der Elektrode. z_0 ist die Dicke des unbelasteten Films, $|\vec{K}|$ der Betrag der resultierenden Kraft \vec{K} am Messwandler (Kraftmessdose). Trägt man nun die erhaltene Dehnung gegen die angelegte elektrische Spannung auf kann man nach Gleichung (42) den elektromechanischen Koeffizienten κ bestimmen.

Die eingesetzte Probengeometrie betrug dabei 30×30 mm, die Elektrodenfläche 26×17 mm. Dabei ist zu beachten, dass die Geometrie der effektiv wirksamen Elektrodenfläche im Rahmen von etwa ± 1 mm von diesen Werten abweicht. Die Abweichung resultiert aus der manuellen Präparation. Die Elektrodenflächen wurden dann kontaktiert und über eine Hochspannungsquelle ein elektrisches Potential angelegt. Die maximal angelegte Spannung betrug dabei etwa 80% der Durchbruchsspannung. In einzelnen Experimenten wurden von der DBS unabhängig maximal 5 kV angelegt bzw. die Aktorschichten bis zum Durchbruch belastet. Mittels eines angeschlossenen Messrechners wurden dann der Verlauf der angelegten Spannung, des Stromflusses, sowie des Betrags der Kraft gegen die Zeit erhalten, aus denen dann bei bekannter Geometrie die Dehnung in Abhängigkeit von der elektrischen Spannung bestimmt wurde.

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. D. W. Madden, N. A. Vandesteeg, P. A. Anquetil, P. G. A. Madden, A. Takshi, R. Z. Pytel, S. R. Lafontaine, P. A. Wieringa, I. W. Hunter, *Oceanic Engineering, IEEE Journal of* **2004**, 29, 706-728.
- [2] R. Pelrine, R. Kornbluh, in *Dielectric Elastomers as Electromechanical Transducers*, (Hrsg.: F. Carpi, D. D. Rossi, R. Kornbluh, R. Pelrine, P. Sommer-Larsen), Elsevier, Amsterdam, **2008**.
- [3] Y. Bar-Cohen, *Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles: reality, potential, and challenges*, SPIE Press, Bellingham, **2004**.
- [4] W. C. Röntgen, *Annalen der Physik* **1880**, 247, 771-786.
- [5] C. Jordi, S. Michel, E. Fink, *Bioinspiration & Biomimetics* **2010**, 5, 026007.
- [6] C. Jordi, A. Schmidt, G. Kovacs, S. Michel, P. Ermanni, *Smart Materials and Structures* **2011**, 20, 075003.
- [7] R. Pelrine, R. Kornbluh, Q. B. Pei, J. Joseph, *Science* **2000**, 287, 836-839.
- [8] R. Pelrine, R. Kornbluh, J. Joseph, R. Heydt, Q. B. Pei, S. Chiba, *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst.* **2000**, 11, 89-100.
- [9] R. Pelrine, R. Kornbluh, G. Kofod, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1223-1225.
- [10] Y. Bar-Cohen, **2002**, 1-7.
- [11] M. Aschwanden, A. Stemmer, **2007**, 65241N-65241N.
- [12] F. Carpi, S. Bauer, D. De Rossi, *Science* **2010**, 330, 1759-1761.
- [13] M. Matysek, P. Lotz, H. F. Schlaak, **2009**, 72871D-72871D.
- [14] A. O'Halloran, F. O'Malley, P. McHugh, *J. Appl. Phys.* **2008**, 104.
- [15] A. E. Bowers, J. M. Rossiter, P. J. Walters, I. A. Ieropoulos, *Dielectric elastomer pump for artificial organisms*, präsentiert auf, **2011**.
- [16] K. Flittner, P. Lotz, M. Matysek, M. Schlosser, H. F. Schlaak, **2009**, 72872C-72872C.
- [17] P. Lotz, M. Matysek, H. F. Schlaak, **2009**, 72872D-72872D.
- [18] F. Carpi, C. Menon, D. De Rossi, *Mechatronics, IEEE/ASME Transactions on* **2010**, 15, 460-470.
- [19] R. Karsten, P. Lotz, H. F. Schlaak, **2011**, 79762M-79762M.
- [20] R. Sarban, R. W. Jones, B. Mace, E. Rustighi, **2010**, 76422Q-76422Q.
- [21] A. F. Doll, M. Wischke, A. Geipel, F. Goldschmidtboeing, O. Ruthmann, U. T. Hopt, H.-J. Schrag, P. Woias, *Sensors and Actuators A: Physical* **2007**, 139, 203-209.
- [22] P. Tozzi, *Swiss medical weekly* **2011**, 141, w13311.
- [23] Y. Bar-Cohen, **2004**, 10-16.
- [24] J. Kwak, H. Chi, K. Jung, J. Koo, J. Jeon, Y. Lee, J.-d. Nam, Y. Ryew, H. Choi, *J Mech Sci Technol* **2005**, 19, 578-588.
- [25] R. Pelrine, R. D. Kornbluh, J. Eckerle, P. Jeuck, S. Oh, Q. Pei, S. Stanford, **2001**, 148-156.
- [26] T. McKay, B. O'Brien, E. Calius, I. Anderson, **2011**, 79760B-79760B.
- [27] C. Graf, J. Maas, **2011**, 79760H-79760H.
- [28] S. J. A. Koh, X. Zhao, Z. Suo, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 262902-262903.
- [29] P. Brochu, Q. B. Pei, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 10-36.
- [30] D. F. Hanson, V. White, **2004**, 29-40.
- [31] <http://www.vivitouch.com/>, **03.01.2013**.
- [32] Z. Cheng, Q. Zhang, *MRS Bulletin* **2008**, 33, 183-187.
- [33] W. Kern, E. Brenneisen, *Journal für Praktische Chemie* **1941**, 159, 193-218.
- [34] T. F. Otero, J. López Cascales, A. J. Fernández-Romero, **2007**, 65240L-65240L.
- [35] T. Shiga, Y. Hirose, A. Okada, T. Kurauchi, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* **1994**, 29, 5715-5718.

-
- [36] R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, O. Jaschinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science* **1999**, 284, 1340-1344.
- [37] W. M. Winslow, *J. Appl. Phys.* **1949**, 20, 1137-1140.
- [38] S. Guo, L. Shi, N. Xiao, K. Asaka, *Robotics and Autonomous Systems* **2012**, 60, 1472-1483.
- [39] W. Youqi, S. Changjie, Z. Eric, S. Ji, *Smart Materials and Structures* **2004**, 13, 1407.
- [40] J. Harden, M. Chambers, R. Verduzco, P. Luchette, J. T. Gleeson, S. Sprunt, A. Jakli, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96.
- [41] R. Shankar, T. K. Ghosh, R. J. Spontak, *Soft Matter* **2007**, 3, 1116-1129.
- [42] T. Furukawa, M. Date, E. Fukada, Y. Tajitsu, A. Chiba, *Jpn. J. Appl. Phys* **1980**, 19, L109-112.
- [43] R. Kornbluh, R. Pelrine, J. Joseph, *Elastomeric Dielectric Artificial Muscle Actuators for Small Robots*, präsentiert auf 3. IASTED International Conference on Robotics and Manufacturing, Cancun, Mexico, **1995**.
- [44] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media*, Vol. 8, Pergamon Press, New York, **1963**.
- [45] X. Zhao, Z. Suo, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 061921.
- [46] Z. Suo, X. Zhao, W. H. Greene, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **2008**, 56, 467-486.
- [47] Z. Suo, *Acta Mechanica Solida Sinica* **2010**, 23, 549-578.
- [48] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. L. Sands, *The Feynman Lectures on Physics: Mainly Electromagnetism and Matter*, Basic Books, **2011**.
- [49] X. H. Zhao, Z. G. Suo, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95.
- [50] X. Zhou, X. H. Zhao, Z. G. Suo, C. Zou, J. Runt, S. Liu, S. H. Zhang, Q. M. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94.
- [51] R. E. Pelrine, R. D. Kornbluh, J. P. Joseph, *Sens. Actuator A-Phys.* **1998**, 64, 77-85.
- [52] L. Rasmussen, *Electroactivity in Polymeric Materials*, Springer, **2012**.
- [53] K. E. Polmanteer, in *Handbook of Elastomers*, 2. ed., (Hrsg.: A. K. Bhowmick, H. L. Stephens), Marcel Dekker, New York, **2001**, pp. 605-648.
- [54] *Wacker RTV-2 Siliconkautschuke - Klebstoffe, Schäume, Vergussmassen*, (Ed.: W.-C. GmbH), Wacker-Chemie GmbH, München, **2000**.
- [55] B. Marciniec, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon Press, New York, **1992**.
- [56] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, 87, 16-21.
- [57] S. Putzien, O. Nuyken, F. E. Kühn, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, 687-713.
- [58] C. L. Reichel, M. S. Wrighton, *Inorganic Chemistry* **1980**, 19, 3858-3860.
- [59] C. L. Randolph, M. S. Wrighton, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108, 3366-3374.
- [60] T. Finnberg, *Funktionsintegrierte elektroaktive Elastomerlagersysteme zur Schwingungskontrolle von Leichtbaustrukturen (FIEELAS) : BMBF-Fördermaßnahme "WING" - Funktionsintegrierter Leichtbau*, FGK e.V., Darmstadt, **2011**.
- [61] *Technisches Datenblatt Elastosil RT625*, Wacker-Chemie GmbH.
- [62] P. Theato, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4480-4483.
- [63] A. Rembaum, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1969**, 3, 87-99.
- [64] H. Noguchi, A. Rembaum, *Macromolecules* **1972**, 5, 253-&.
- [65] N. Menshutkin, *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.* **1890**, 5, 589.
- [66] N. Menshutkin, *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Stoechiometrie und Verwandtschaftslehre* **1890**, 6, 41.

-
- [67] E. R. Littmann, C. S. Marvel, *Journal of the American Chemical Society* **1930**, 52, 287-294.
- [68] C. F. Gibbs, E. R. Littmann, C. S. Marvel, *Journal of the American Chemical Society* **1933**, 55, 753-757.
- [69] C. F. Gibbs, C. S. Marvel, *Journal of the American Chemical Society* **1935**, 57, 1137-1139.
- [70] D. Casson, A. Rembaum, *Macromolecules* **1972**, 5, 75-&.
- [71] L. Knorr, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1904**, 37, 3504-3505.
- [72] L. Knorr, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1904**, 37, 3507-3519.
- [73] Ü. H. YILDIZ, Johannes-Gutenberg-Universität (Mainz), **2009**.
- [74] A. J. Parker, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1961**, 0, 1328-1337.
- [75] A. J. Parker, in *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. Volume 5, (Ed.: V. Gold), Academic Press, **1967**, pp. 173-235.
- [76] S. D. Ross, J. E. Barry, R. C. Petersen, *Journal of the American Chemical Society* **1961**, 83, 2133-2136.
- [77] H. C. Brown, N. R. Eldred, *Journal of the American Chemical Society* **1949**, 71, 445-450.
- [78] M. L. Bird, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1943**, 255-261261.
- [79] K. J. Laidler, C. N. Hinshelwood, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1938**, 0, 858-862.
- [80] T. Ando, H. Tanabe, H. Yamataka, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106, 2084-2088.
- [81] R. E. Davis, *Journal of the American Chemical Society* **1965**, 87, 3010-3011.
- [82] S. K. Gupta, A. Kumar, A. Bhargava, *Polymer* **1979**, 20, 305-310.
- [83] J. Wang, W. H. Meyer, G. Wegner, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 1777-1795.
- [84] D. Dominquez, D. Meyer, H. Wolfgang, U. Simmrock, P. Wegner, *Polymers with high refraction index and low optical dispersion*, EP Patent 0,392,492, **1990**.
- [85] W. H. Meyer, J. Pecherz, A. Mathy, G. Wegner, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 153-156.
- [86] L. Yishai-Aviram, E. Grushka, in *Advances in Chromatography*, Vol. 43 (Eds.: P. R. Brown, E. Grushka, S. Lunte), Marcel Dekker, **2005**, p. 289.
- [87] Y. Ikeda, in *Solid state ionics for batteries*, (Hrsg.: T. Minami, M. Tasumisago, M. Wakihara, C. Iwakura, S. Kohjiya, I. Tanaka), Springer, Tokyo, **2005**, p. 209.
- [88] R.-R. Rietz, W. H. Meyer, *Polymers for Advanced Technologies* **1993**, 4, 164-171.
- [89] C. Binet, M. Dumont, J. Fitremann, S. Gineste, E. Laurent, J.-D. Marty, M. Mauzac, A.-F. Mingotaud, W. Moukarzel, G. Palaprat, L. Zadoina, in *Silicon Based Polymers*, (Hrsg.: F. Ganachaud, S. Boileau, B. Boury), Springer Netherlands, **2008**, pp. 135-151.
- [90] F. Kremer, A. Schönhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, **2003**.
- [91] R. Socher, B. Krause, M. T. Müller, R. Boldt, P. Pötschke, *Polymer* **2012**, 53, 495-504.
- [92] J. S. Bergström, M. C. Boyce, *Rubber Chemistry and Technology* **1999**, 72, 633-656.
- [93] L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Third Edition ed., Oxford University Press Inc., New York, **2005**.
- [94] E. Guth, *J. Appl. Phys.* **1945**, 16, 20-25.
- [95] P. Bajaj, G. N. Babu, D. N. Khanna, S. K. Varshney, *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 23, 3505-3514.
- [96] G. H. T. A. Vilgis, M. Klüppel, *Reinforcement of Polymer Nano-Composites*, Cambridge University Press, **2009**.

-
- [97] G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, Z. Wang, *Polymer* **2006**, 47, 480-488.
- [98] G. R. Strobl, *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*, Springer-Verlag, **1997**.
- [99] M. Kolloosche, G. Kofod, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96.
- [100] K. C. Kao, *J. Appl. Phys.* **1984**, 55, 752-755.
- [101] F. Wehrheim, *Elektroaktive Polymeraktoren als integrierter Antrieb für abwinkelbare Endoskope*, TU Darmstadt, Darmstadt, **2012**.
- [102] H. P. Schwan, G. Schwarz, J. Maczuk, H. Pauly, *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 2626-2635.
- [103] J. C. Dyre, T. B. Schrøder, *Reviews of Modern Physics* **2000**, 72, 873-892.
- [104] F. Carpi, G. Gallone, F. Galantini, D. De Rossi, *Advanced Functional Materials* **2008**, 18, 235-241.
- [105] H. Stoyanov, M. Kolloosche, S. Risse, D. N. McCarthy, G. Kofod, *Soft Matter* **2011**, 7, 194-202.
- [106] H. Noguchi, Y. Uchida, A. Nomura, S. I. Mori, *J. Mater. Sci. Lett.* **1989**, 8, 1278-1280.
- [107] J. R. MacCallum, C. A. Vincent, *Polymer Electrolyte Reviews*, Springer, **1989**.
- [108] G. Gallone, F. Carpi, D. De Rossi, G. Levita, A. Marchetti, *Materials Science and Engineering: C* **2007**, 27, 110-116.
- [109] S. Havriliak, S. Negami, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **1966**, 14, 99-117.
- [110] S. Havriliak, S. Negami, *Polymer* **1967**, 8, 161-210.
- [111] T. Finnberg, B. Jungnickel, *Hybrid Elastomers with Improved Electromechanical Properties*, präsentiert auf DPG Convention, Berlin, **2008**.

8 Anhang

8.1 Abkürzungsverzeichnis

μ-CT	Mikrocomputertomographie
Äq.	Äquivalent
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen, <i>carbon nano tubes</i>
CP	leitfähige Polymere, <i>conducting polymers</i>
DE	dielektrische Elastomere
DEA	dielektrische Elastomeraktoren, <i>dielectric elastomeric actuator</i>
DMTA	dynamisch-mechanische thermische Analyse
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie, <i>differential scanning calometry</i>
EAP	elektroaktive Polymere
EGP	elektrostriktive Pfropfpolymere, <i>electrostrictive graft polymers</i>
ERF	elektorrheologische Fluide
HN-Funktion	HAVRILIAK-NEGAMI-Funktion
IPG	ionische Polymergele, <i>ionic polymer gels</i>
IPMC	Polymer-Metall-Komposite, <i>ionic polymer metal composite</i>
LSR	flüssiger Silikonkautschuk, liquid silicone rubber
m%	Massenprozent
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie, <i>nuclear magnetic resonance</i>
PAI-graft-PDMS	Poly-6,5-ammoniumiodid-graft-PDMS
rF	relative Luftfeuchtigkeit ($rF = \frac{\text{absolute Luftfeuchtigkeit } \rho_w}{\text{max. absolute Luftfeuchtigkeit } \rho_{w,\max}}$)
RT	Raumtemperatur
RT625	Silikonkautschuk Elastosil RT625
RTV	kaltvulkanisierender/kaltvernetzender Silikonkautschuk, room temperature vulcanizing
RTV-1 / RTV1	kaltvulkanisierender/kaltvernetzender Einkomponentensilikonkautschuk
RTV-2 / RTV2	kaltvulkanisierender/kaltvernetzender Zweikomponentensilikonkautschuk
TGA	Thermogravimetrische Analyse

8.2 Verwendete Formelzeichen und Konstanten

Variablen

A_0	Elektrodenfläche im Referenzszutand
D	elektrische Flussdichte
dW_m	Arbeit
E_{el}	elektrische Energie
K	Kraft
M_{ij}	Elektrostriktionskoeffizient
P_l/P_k	Komponenten der Polarisaton
Q_{ijkl}	Elektrostriktionstensor
s	Weg
T_c	Kristallisationstemperatur
T_g	Glastemperatur
T_m	Schmelztemperatur
w_i	Massenanteil der Komponente i
z_0	Elektrodenabstand im Referenzzustand
ϵ_r	relative Permittivitätszahl
λ_x	Ausdehnung in x-Richtung
λ_y	Ausdehnung in y-Richtung
λ_z	Ausdehnung in z-Richtung
ρ_c	Dichte des Komposits
ρ_f	Dichte des Füllstoffs
ρ_m	Dichte des Matrix
σ_i/σ_{ij}	Komponenten der mechanische Spannung
C	Kapazität
E	elektrisches Feld
F	freie Energie, auch (freie) HELMHOLTZ-Energie
G	Schubmodul bzw. Realteil von G^* . Auch G'
p	MAXWELL-Druck
Q	Ladung Ladung
s	uniaxiale Dehnung
U	elektrische Spannung/Potential
Y	Elastizitätsmodul
δl	Distanz in Richtung K
ϵ	Permittivität $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$
ν	Querkontrationszahl, auch POISSON-Zahl

Konstanten

$$\epsilon_0 = 8,85418781762 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$$

8.3 Ergänzende Informationen

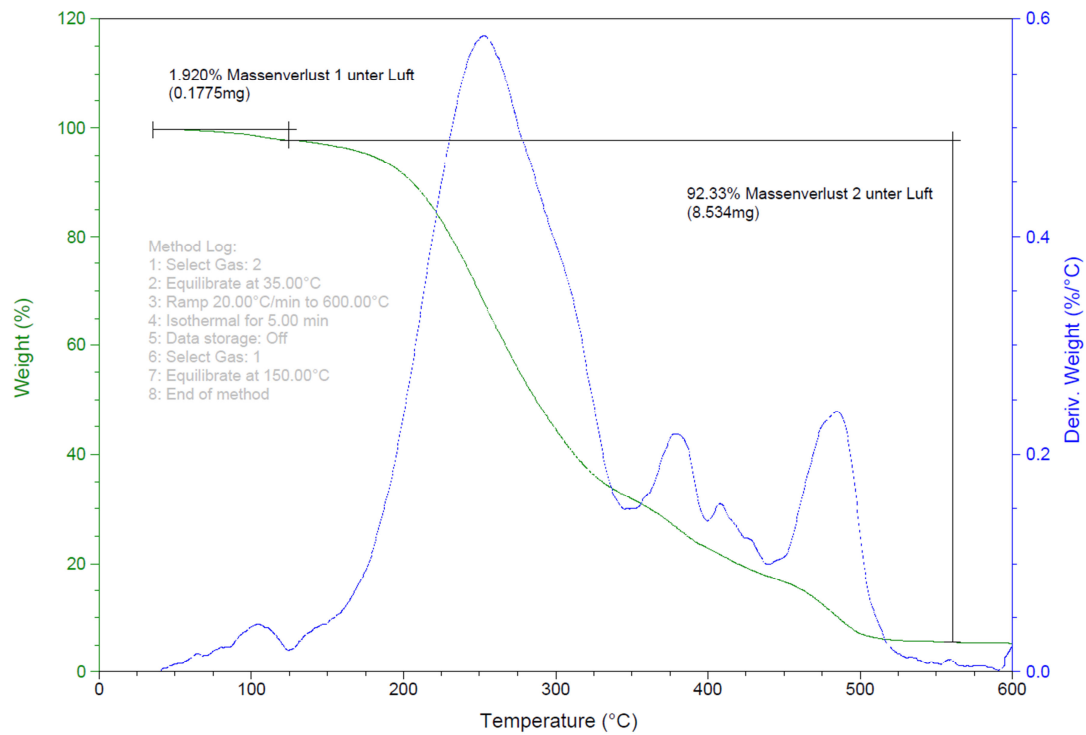


Abbildung 8-1 Thermogramm der TGA-Messung an Poly-6,5-ammoniumiodid.

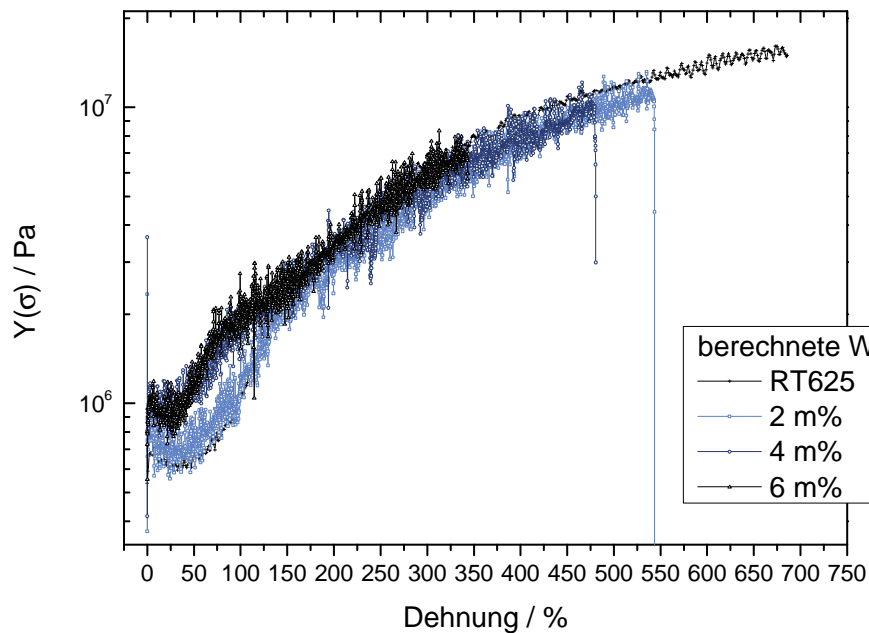


Abbildung 8-2 Darstellung des Elastizitätsmoduls gegen die Dehnung. Berechnet aus den Daten der Reißdehnungsmessungen.

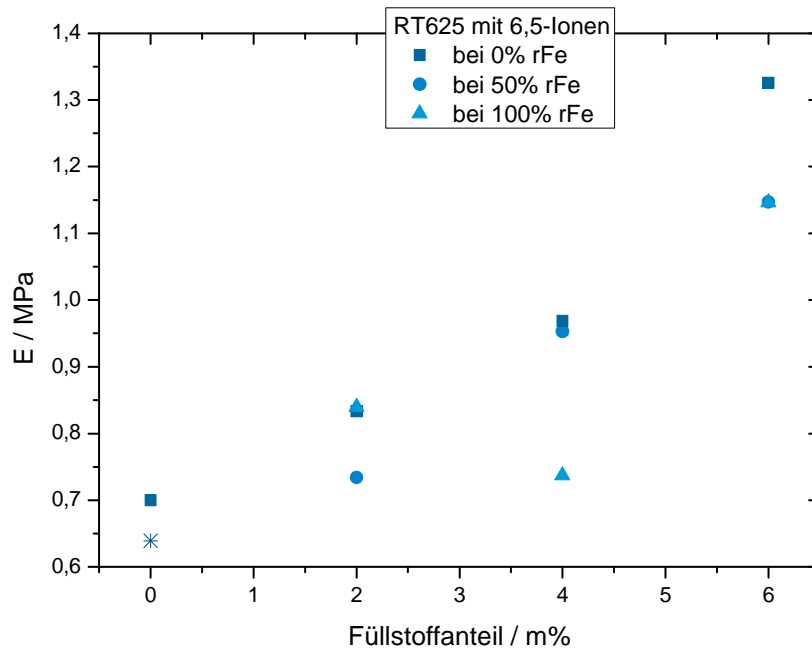


Abbildung 8-3 Darstellung des Elastizitätsmoduls gegen den Füllstoffgehalt aus den Spannungs-Dehnungsmessungen. Jeweils nach Konditionierung bei definierten Umgebungsfeuchtigkeit.

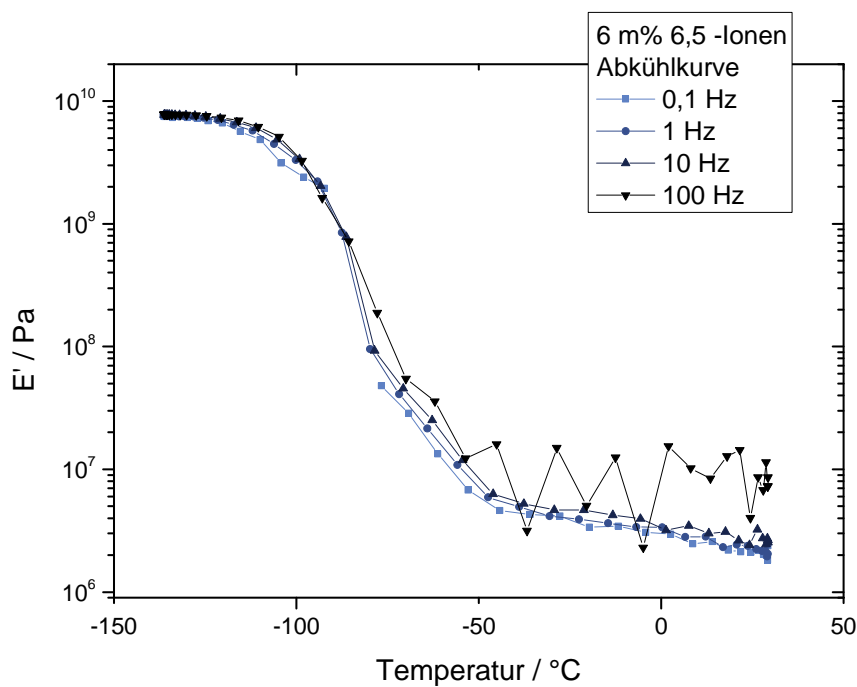


Abbildung 8-4 Verlauf des Realteils des Elastizitätsmoduls einer Probe mit 6 m% Poly-6,5-ammoniumiodid gegen die Temperatur.

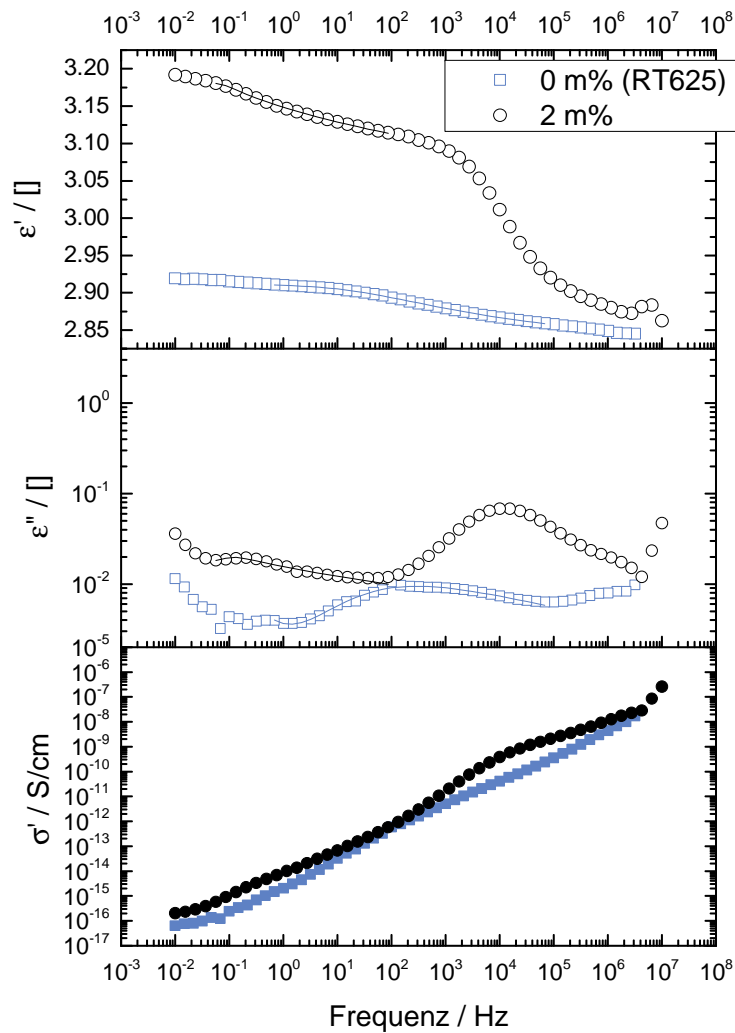


Abbildung 8-5 Frequenzspektrum der komplexen dielektrischen Funktion ϵ^* und des Realteils der komplexen Leitfähigkeit σ' eines des Matrixpolymers RT625 und eines RT625-Komposits mit 2 m% Poly-6,5-ammoniumiodid. Die Datenpunkte stellen die Messwerte dar, die Linie markiert den Verlauf der an die zweite Relaxation angepassten Havriliak-Negami-Funktion. Bei diesem Übergang handelt es sich vermutlich um die sog. α' -Relaxation (*normal mode*).

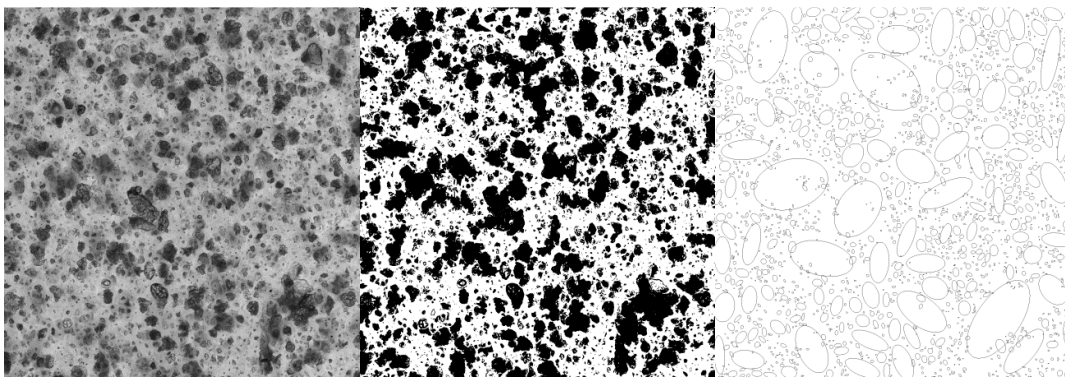


Abbildung 8-6 Exemplarische Darstellung der computergestützten Auswertung der Partikeldistribution an einem Film mit 2 m% Poly-6,5-ammoniumiodid.

Abriss des Lebens- und Bildungsgangs

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.
